

RTU  
∞  
IZV

RTU  
INŽENIERZINĀTŅU  
VIDUSSKOLA

SKOLĒNU  
ZINĀTNISKĀS  
PĒTNIECĪBAS  
DARBU TĒZES

---

2019

SKOLĒNU  
ZINĀTNISKĀS  
PĒTNIECĪBAS  
DARBU TĒZES

---

2019

Rīgas Tehniskās universitātes Inženierzinātņu vidusskola  
Skolēnu zinātniskās pētniecības darbu tēžu krājums  
Nr. 1 (2019)

Sastādītāja *Mg. oec., Mg. sc. educ.* Līga Kamola

**Redakcijas kolēģija:**

*Mg. sc. biol.* Dace Bērtule

*Mg. chem.* Laura Fjodorova

*Mg. sc. educ.* Inguna Granta

*Mg. sc. comp.* Andrejs Liepiņš

*Dr. chem.* Olita Medne

*Dr. sc. ing.* Linda Mežule

*Dr. chem.* Inese Mieriņa

*Dr. chem.* Ilga Mutule

*Dr. chem.* Dace Rasiņa

*Bc. sc. ing.* Georgijs Stakanovs

*Mg. math.* Māris Valdats

*Dr. phys.* Virgīnija Vītola

Literārā redaktore Rūta Lapsa

Maketa un vāka dizains Paula Lore

Foto Eduards Lapsa un no personīgā arhīva

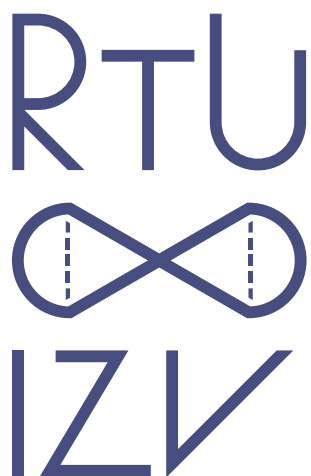
Izdevējs RTU Izdevniecība

© RTU Inženierzinātņu vidusskola, 2019

ISSN 2661-541X (print)

ISSN 2661-5428 (pdf)

IZV skolēnu zinātniskās pētniecības darbu tēzes pieejamas: <http://www.izv.lv/>

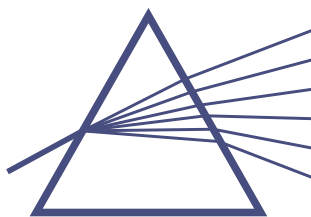


RTU  
INŽENIERZINĀTŅU  
VIDUSSKOLA

SKOLĒNU  
ZINĀTNISKĀS  
PĒTNIECĪBAS  
DARBU TĒZES

---

2019



---

**Rīgas Tehniskās universitātes Inženierzinātņu vidusskola (RTU IZV) dibināta 2015. gadā un ir Latvijā pirmā vispārējās vidējās izglītības mācību iestāde, ko izveidojusi universitāte. RTU IZV Latvijas talantīgākie skolēni var padziļināti apgūt eksaktos mācību priekšmetus, lai sagatavotos inženierzinātņu studijām.**

RTU IZV skolēni guvuši izcilus mācību sasniegumus valsts un starptautiska mēroga konkursos un mācību priekšmetu olimpiādēs, un skola neilgajā pastāvēšanas laikā saņēmusi vairākus apbalvojumus un pirmās vietas vairākos skolu reitingos.

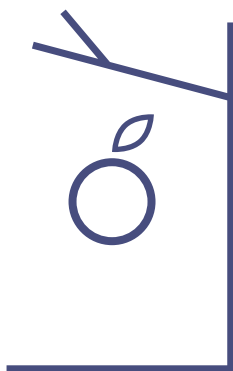
Mācību darbā skolai ir veiksmīga sadarbība ar RTU – augstskolas mācībspēki iesaistījušies vairākus priekšmetu mācīšanās, un skolēniem ir iespēja piekļūt RTU laboratorijām, lai veiktu dažādus eksperimentus, ļaujot pārliecināties par teorijas nozīmi praksē.

Katram IZV skolēnam jāizstrādā vismaz viens zinātniskās pētniecības darbs (ZPD), taču ne viens vien zinātkārs IZV izglītojamais izvēlas to darīt vairākkārt – daži jau 10. klasē, daži – pat visos trijos vidusskolas gados.

Skolēnu zinātniskās pētniecības darbu konkurss tradicionāli tiek organizēts trijos līmeņos: skolā; reģionā; valstī.

Šis ir pirmais RTU IZV skolēnu zinātnisko rakstu tēžu krājums, kurā publicētas to IZV skolēnu ZPD tēzes, kas ieguvušas apbalvojumu vismaz reģionālajā līmenī.

Krājumā publicētās zinātnisko darbu tēzes apliecina, ka IZV skolēnu zinātniskās intereses ir ļoti daudzpusīgas – sākot no apkārtējās vides aizsardzības un cilvēka veselības problēmām līdz teorētiskajai matemātikai un mūzikas ģenerēšanai ar rekurentajiem neironu tīkliem.



---

**Riga Technical University Engineering High School (RTU EHS), founded in 2015, is the first general secondary education institution in Latvia created by the university. The most talented students of RTU EHS from all across Latvia have the possibility to study exact subjects and prepare for engineering studies.**

The students of RTU EHS have achieved excellent national and international academic achievements in different competitions and subject Olympiads, and school in a short term has received several awards and first prizes in several school rankings.

The school has a successful collaboration with RTU – the university's teaching staff have enrolled in several subjects and students have access to RTU laboratories to perform various experiments, allowing them to verify the importance of theory in practice.

Each EHS student must develop at least one research paper, but many curious EHS students choose to do this repeatedly – some already in grade 10, some even in all three years of high school. The contest for students' scientific research is traditionally organized at three levels: at school; region; in the country. This is the first published collection of scientific theses of the students of RTU EHS.

These are theses of EHS students' research paper who have received an award at least at the regional level. The theses published in the collection confirm that the students' of EHS scientific interests are very diverse – from environmental protection to human health problems to theoretical mathematics and music generation with recurrent neural networks.



- 8 **Henriks Bērmanis**  
ARGINĪN-BĀZĒTU BIODEGRADABLU  
KATJONU VIRSMAKTĪVU VIELU SINTĒZE
- 13 **Alisa Mazore**  
KALCIJA FOSFĀTU IZGULSNĒŠANĀS  
UZ BĀRIJA TITANĀTA ATKARĪBĀ NO TĀ  
POLARIZĀCIJAS
- 17 **Andris Brauers**  
SAULES PANEĻU EFEKTIVITĀTES PĒTĪJUMI
- 21 **Matīss Dambergs, Rūdolfs Pikšens**  
VENTILĀCIJAS SISTĒMU OPTIMIZĀCIJA,  
IZSTRĀDĀJOT PIELĀGOTU SENSORU  
MODULI
- 25 **Atis Krebs**  
ZĀLĀJU BIOTOPĪ: RESURSS  
BIODEGVIELAS RAŽOŠANAI
- 29 **Amanda Sanija Opse**  
ANTI-B-AMINOSPIRTA PĀRVEIDOŠANA PAR  
SYN-B-AMINOSPIRTU TURPMĀKAI  
IZMANTOŠANAI MEDIKAMENTU SINTĒZEI
- 32 **Rebeka Anna Līpiņa**  
ARILIDĒNMELDRUMSKĀBJU  
SINTĒZE UN REAKCIJAS
- 36 **Edvards Miķelis Mežciems**  
ALLĒNU SINTĒZE UN JAUNU  
LIETOJUMU IZPĒTE
- 43 **Kārlis Rimaševskis**  
LIPOFĪLO ARILMETILMELDRUMSKĀBJU  
ANTIOKSIDANTU SINTĒZE NO AUGU EĻĻĀM

- 46 Reinis Rozenbahs  
SILĪCIJA DIOKSĪDA NANODAĻIŅU  
IZMANTOŠANA ĻAUNDABĪGU AUDZĒJU  
ĀRSTĒJOŠU MEDIKAMENTU SINTĒZĒ
- 53 Daniels Stabulis  
BIODEGRADABLA KOMPOZĪTMATERIĀLA  
PĀRKLĀJUMA IZSTRĀDE KĀ ALTERNĀTĪVA  
NEZĀĻU IEROBEŽOŠANAS LĪDZEKĻIEM
- 57 Alise Anna Stīpniece, Evelīna Valtere  
MIKROSKOPISKO AĻĢU UN BALTIJAS  
JŪRAS MAKROSKOPISKO AĻĢU  
BIOĶĪMISKAIS METĀNA POTENCIĀLS UN  
PRIEKŠAPSTRĀDES IETEKME UZ BIOMASAS  
EFEKTIVITĀTI
- 61 Maksims Podskočijs  
KALCIJA FOSFĀTU KAULU CEMENTI:  
NO A-TRIKALCIJA FOSFĀTA SINTĒZES  
LĪDZ CEMENTA IZVEIDEI
- 64 Kārlis Šusters, Filips Ēcis  
MIDI FORMĀTA MŪZIKAS ĢENERĒŠANA AR  
REKURENTAJIEM NEIRONU TĪKLIEM
- 67 Artem Ubaidullaev  
KĀDAS VAIRĀKU ARGUMENTU FUNKCIJAS  
SUPRĒMU NOTEIKŠANA
- 70 Madara Ūdre  
POTENCIĀLU PRETMALĀRIJAS ZĀĻVIELU  
KANDIDĀTU SINTĒZE
- 74 Uģis Vēvers  
CHLORELLA PROTOTHECOIDES LIETOJUMS  
NOTEKŪDENS ATTĪRĪŠANĀ UN ENERĢIJAS  
RAŽOŠANĀ







# Henriks Bērmanis

## ARGINĪN-BĀZĒTU BIODEGRADABLU KATJONU VIRSMĀKTĪVU VIELU SINTĒZE

### Darba zinātniskā vadītāja

*Mg. chem.* Laura Fjodorova

### Atslēgas vārdi:

virsmaktīvās vielas, kritiskā micellu koncentrācija, virsmas spraigums, esterifikācija.



---

## IEVADS

Sabiedrības kopējā atbildība par dabas un cilvēka aizsardzību, kā arī tās strauji augošais, tomēr lielākoties nekontrolētais virsmaktīvo vielu klases ķīmisko savienojumu pieprasījums, rada situāciju, kurā ar piesārņotiem notekūdeņiem kontaktā nonākušie organismi, iekļaujot cilvēku, tiek pakļauti saindēšanās un ķermeņa aizsargbarjeru vājināšanās riskam. Tas rada pretrunas dabas un cilvēka aizsardzības kolektīvā atbildībā, ražojot komerciāli viegli realizējamus, tomēr dabai kaitīgus savienojumus [1]. Viens no šīs problēmas risinājumiem – autobiodegradablu īpašību ieviešana virsmaktīvajās vielās un to komercializācija – dod iespēju atbrīvoties no iepriekš minētajiem riskiem bez vajadzības pēc papildu infrastruktūras notekūdeņu attīrīšanai vai savienojumu sintēzei [2]. Virsmaktīvie savienojumi, kas veidoti uz aminoskābju bāzes, tiek pilnīgi metabolizēti lielā daļā organismu, ieskaitot cilvēku, kas padara tos vitāli svarīgus intensīvi piesārņotās vidēs, neradot papildu toksisku ietekmi uz cilvēku. Spēja tikt metabolizētiem cilvēka ķermenī, kā arī aminoskābju izrādītā antimikrobiāla daba, dod iespēju ūdeni, kas iepriekš izmantots tīrīšanai un satur šāda tipa virsmaktīvos reaģentus, izmantot kā gatavu organisko mēslojumu augiem, samazinot vajadzību pēc sintētiskā mēslojuma, vai pat mazos daudzumos izmantot uzturā vietās, kur dzeramā ūdens trūkums ir akūts [3]. Šāda tīrīšanai izmantotā ūdens utilizācija augu mēslošanā vai lauksaimniecībā izmantojamo zemju apūdeņošanā samazina vajadzīgā minerālmēslojuma un ūdens apjomu, nekaitējot reģionālajai faunai. Tas novērš pašreiz neatrisināto problēmu par piesārņotu notekūdeņu apsaimniekošanu attīstītās valstīs, radot iespēju tos novadīt uz lauksaimniecībā izmantojamām

zemēm un pievēršot mājsaimniecības ekoloģiskam un ilgtspējīgam saimniecības veidam. Biodegradablu virsmaktīvo savienojumu kopējā efektivitāte atklājas to veidojošās hidrofilās, hidrofobās daļas izvēlē no dabā esošiem savienojumiem, kā arī resursu efektīvas, tomēr praktiski realizējamas sintēzes izvēlē [2]. Iepriekš minētā iemesla dēļ ir kritiski svarīgi atrast saderīgāko komplimentāro salikumu un pēc iespējas efektīvāku sintēzes procesu, tomēr publikācijas par virsmaktīvo vielu sintēžu efektivitāti, hidrofilitātes detalizētu ieviešanu ar spirtiem, kā arī taukskābju ķēdēm, kas garākas par 13 oglekļa atomiem, nav atrodamas.

## Mērķis

Pētīt esterificējošā spirta alifātiskās ķēdes garuma ietekmi uz arginīna-bāzēto biodegradablu katjonu virsmaktīvo vielu virsmaktivitātes īpašībām.

## Uzdevumi

1. Analizēt pieejamo informāciju saistībā ar biodegradablu virsmaktīvu vielu darbību, sintēzi un pētniecību.
2. Pielāgot virsmaktīvo savienojumu sintēzes procesu darba tematikai.
3. Praktiski sintezēt virsmaktīvos savienojumus, lai iegūtu iespējami efektīvāku resursu patēriņu.
4. Veikt kritiskās micellu koncentrācijas, molekulas virsmas laukuma un maksimālā virsmas spraiguma mērījumus iegūtajiem savienojumiem.
5. Apkopot un apstrādāt eksperimentāli iegūtos datus, balstoties uz tiem, izdarīt secinājumus.



---

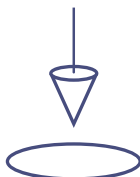
## DARBA METODOLOĢIJA

L-arginīna alkil esteri: ar argonu izpūstā apaļkolbā ievēra 1 g L-arginīn dihidrochlorīda un tam pievienoja 7,7 mL sausa MeOH. Iegūto balto suspensiju aktīvi maisīja un atdzesēja ledusūdens vannā. 0 °C stundu ilgā laika periodā pa pilienam pievienoja 1,7 mL tionilhlorīda (14). Noņēma ledusūdens vannu un apaļkolbai pievienoja attēces dzesinātāju. Reakcijas maisījumu 4 h karsēja viršanas temperatūrā. Iegūtais viskozs, bezkrāsainais šķidrums tika atdzesēts un žāvēts pazeminātā spiedienā un papildus žāvēts vakuumeksikatorā virs P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vienu diennakti, lai iegūtu 1,014 g (81,77 %) baltas, kristālisks vielas (2.0). 1 H KMR un AEŠH spektrs sakrīt ar literatūrā minēto [4].

Heksidekanoil hlorīds: ar argonu izpūstā apaļkolbā ievēra 1,22 g heksadekanoilskābes (13) un apaļkolu ievietoja glicerīna vannā un karsēja 65 °C temperatūrā, līdz (13) izkusa. Pa pilienam 30 minūšu laikā pievienoja 1,8 mL tionilhlorīda (14). Apaļkolbai pievienoja attēces dzesinātāju un to 1,5 h karsēja 120 °C. Ieguva brūnu eļļu, ko destilēja 0,2 mmHg spiedienā 90 °C, lai iegūtu 0,964 g (80,32 %) brūna, eļļaina šķidruma (12). 1 H KMR spektrs sakrīt ar literatūrā minēto [3].

N-a palmitoil L-arginīna alkilesteru sintēze: ar argonu izpūstā ampulā ievēra

0,13 g (0,5 mmol) 2.0 un to suspendēja 0,64 mL sausa DCM. Suspensijai, to aktīvi maisot, pievienoja 0,21 mL (1,5 mmol) TEA, līdz viss 2.0 izšķīda. Reakcijas maisījumu piesātināja ar argonu un tam pievienoja 6 mg (0,05 mmol) DMAP. Maisījumam pievienoja 0,15 mL 12, to maisīja 1,5 h. Iegūto reakcijas maisījumu ekstrahēja ar  $3 \cdot 10$  mL  $\text{CHCl}_3$ ,  $2 \cdot 5$  mL ūdens un  $1 \cdot 5$  mL piesātināta NaCl šķīduma ūdenī. Organiskā šķīdinātāja slāni atdalīja un tam pievienoja aptuveni 10 g bezūdens  $\text{MgSO}_4$ . To nofiltrēja, un filtrātu žāvēja rotācijas ietvaicētājā, lai iegūtu 0,0271 g (12,72 %) oranžas pastas. Produkta  $^1\text{H}$  KMR spektrs sakrīt ar literatūrā [3] doto.



---

## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Efektīvākās sintēzes gadījumā, lietojot nukleofīlo aktivētāju katalītiskā daudzumā reakcijas acilēšanas solī, tika panākta sekmīga virsmaktīvās vielas sintēze ar produkta iznākumu pēdējā sintēzes solī 12,72 % [11]. N-a palmitoil L-arginīna alikilesteru uzrādītās kritiskās micellu koncentrācijas vērtības graduāli samazinās, palielinoties esterificējošā spirta alifātiskās sistēmas C atomu skaitam [3], kas analogiski sakrīt ar literatūrā [4] norādīto observāciju. Novērojama lineāra molekulu virsmas laukuma palielināšanās, pieaugot esterificējošā spirta alifātiskās sistēmas C atomu skaitam, kas cieši korelē ar kritiskās poliagregātu veidošanās koncentrācijas. Šajā darbā sintezēto virsmaktīvo savienojumu uzrādītā lielākā iegūtā virsmas spraiguma vērtība pārsniedz citu L-arginīna virsmaktīvo homologu un komerciāli pieejamo biodegradablu savienojumu maksimālo virsmas spraiguma vērtību [3], [8]. Novērojumi, veicot trešo sintēzi Šotena-Baumaņa apstākļos, apstiprina to nepiemērotību stēriski lielu virsmaktīvu molekulu sintēzē. Substrāta izmērs traucē sekmīgu acilēšanas norisi, t. i., samazina tās ātrumu, kas padara acilhlorīda hidrolīzes reakciju kinētiski vēlamāku [10].

L-arginīna bāzētu virsmaktīvo savienojumu virsmaktivitātes īpašību atkarības pētīšana bez papildu reaģentiem iespējama tikai ar spirtiem, kuru viršanas temperatūra ir zemāka par 200 °C. Reakcijas maisījuma temperatūrai pārsniedzot 200 °C, noris aktīva L-arginīna termāla degradācija, kas liedz radīt attiecīgās aminoskābes alifātiskos esterus [12].

Pētniecības darba uzlabošanai būtu nepieciešams veikt biodegradēšanas pētījumus, lai apstiprinātu sintezēto savienojumu ekoloģisko noturību un modelētu potenciālo ietekmi uz vidi.

**Bērmanis H. Synthesis of Arginine-based biodegradable, cationic surfactants.** Three methods of synthesis for L-arginine-based surfactants have been analysed and the most effective determined. As well as research of the dependence of surfactant's physicochemical properties, i. e., CMC, Mma and  $\gamma$  on the length of the alcohol's alkyl chain, used in esterification, with constant fatty-acid used in acylation, is the scope of study in this scientific work. The highest efficiency in the synthesis method of L-arginine-based

surfactants was reached with the use of nucleophilic activator DMAP in inert conditions, in the synthesis step of acylation, as well as with the use of MeOH as aliphatic alcohol in the step of esterification. A gradual reduction of CMC values and gradual increase of Mma values of the synthesized surfactants was observed when the amount of C atoms/length of alkyl chain of aliphatic alcohol was increased. The descriptions of syntheses and characterization of substances, using  $^1\text{H}$  NMR, UPLC-MS and TLC analysis, have been included.

---

## Atsauces

1. Yuan, C. L., Xu, Z. Z., Fan, M. X., Liu, H. Y., Xie, Y. H., Zhu, T. (2014). *Study on characteristics and harm of surfactants*, pp. 5.
2. Singh, A., Tyagi, V. K. (2014). *Arginine Based Novel Cationic Surfactants: A Review Tenside Surfactants Deterg*, May, 2014. Vol. 51 Iss. 3, pp. 202–214.
3. Singare, P. U., Mhatre, J. D. (2012). *Development of Arginine Based Monopeptides as Cationic Surfactants from Pure Amino Acid*, August, 2012. Sci. Technol., Vol. 2 Iss. 4, pp. 55–60.
4. Singare, P. U., Mhatre, J. D., (2012). *Cationic Surfactants from Arginine: Synthesis and Physicochemical Properties», August, 2012*. Am. J. Chem., Vol. 2 Iss. 4, pp. 186–190.
5. Zhang, J. (2012). *Rosin-based Chemicals and Polymers*. Smithers Rapra.
6. Scott, M. J., Jones, M. N. (2000). *The biodegradation of surfactants in the environment*, November, 2000. Biochim. Biophys. Acta BBA – Biomembr., Vol. 1508 Iss. 1–2, pp. 235–251.
7. Tripathy, D. B., Mishra, A., Gupta, A., Yadav, A. *Biodegradability of Laundry Detergent Surfactants*, Vol. 5. Iss. 1, pp. 7.
8. Stjerndahl, M., Holmberg, K. (2005). *Synthesis, stability, and biodegradability studies of a surface-active amide*, October, 2005. J. Surfactants Deterg., Vol. 8 Iss. 4, pp. 331–336.
9. Topel, Ö., Çakır, B. A., Budama, L., Hoda. N. (2013). *Determination of critical micelle concentration of polybutadiene-block-poly(ethyleneoxide) diblock copolymer by fluorescence spectroscopy and dynamic light scattering*, January, 2013. J. Mol. Liq., Vol. 177, pp. 40–43.
10. Rajput, A. P., Gore, R. P. (2011). *N-Acylation in non-aqueous and aqueous medium- method of amide synthesis in non-peptide compounds*, pp. 13.
11. Ragnarsson, U., Grehn, L. (1998). *Novel Amine Chemistry Based on DMAP-Catalyzed Acylation*, August, 1998. Acc. Chem. Res., Vol. 31 Iss. 8, pp. 494–501.

12. Weiss, I. M., Muth, C., Drumm, R., Kirchner, H. O. K. (2017). *Thermal Decomposition Of The Amino Acids Glycine, Cysteine, Aspartic Acid, Asparagine, Glutamic Acid, Glutamine, Arginine And Histidine, March, 2017*. bioRxiv.
13. Sonntag, N. O. V. (1953). *The Reactions of Aliphatic Acid Chlorides, April, 1953*. Chem. Rev., Vol. 52 Iss. 2, pp. 237–416.
14. Neuville, L., Zhu, J. (1997). *Solution phase combinatorial synthesis of arylpiperazines, Juny, 1997*. Tetrahedron Lett., Vol. 38 Iss. 23, pp. 4091–4094.
15. List, B., Arseniyadis, S. (2010). *Asymmetric Organocatalysis*. Springer Science & Business Media.
16. Praveen Kumar Darsi, S. S., Dubey, P. K. (2011). *Studies on N-acetylation of anilines with acetyl chloride using phase transfer catalysts in different solvents*. Der Pharma Chemica, pp. 35–38.

# Anna Bumbiere, Alisa Mazore

## KALCIJA FOSFĀTU IZGULSNĒŠANĀS UZ BĀRIJA TITANĀTA ATKARĪBĀ NO TĀ POLARIZĀCIJAS

**Darba zinātniskā vadītāja**

*Dr. phys. Virgīnija Vītola*

**Atslēgas vārdi:**

bārija titanāts, implanti, osteointegrācija,  
pjezoelektriskais efekts, polarizācija.



### IEVADS

Attīstoties medicīnai, tiek meklēti arvien efektīvāki slimību un veselības defektu ārstēšanas veidi. Arvien biežāk traumu, operāciju vai novecošanās rezultātā tiek bojāti cietie kaulaudi. Tādēļ viena no nozīmīgākajām mūsdienu medicīnas izpētes jomām ir ķermenim biosaderīgu materiālu izmantošana kaulu implantu ražošanā. Piemērota materiāla izvēle cieto saistaudu aizvietošanai, kas būtu gan biosaderīgs (nesekmētu organisma pretošanās reakcijas), gan ilglaicīgs (bez vērā ņemamas mehāniskās vai ķīmiskās implanta degradācijas), ir nozīmīga reģeneratīvās ortopēdijas nozare.

Kaulu implantam jāatbilst gan fiziskajām, gan ķīmiskajām kaulaudu īpašībām. Tāpēc optimāls risinājums ir veicināt biosaderīgās vielas veidošanos starp mehāniski piemēroto implanta materiālu un dabisko kaulu. Par atbilstošu pamatmateriālu tika izvēlēts bārija titanāts ( $BaTiO_3$ ), kuram, tāpat kā kaulaudiem, ir pjezoelektriskās īpašības, augsta mehāniskā un korozijizturība. Savukārt starpvielai, kurai būtu jāveidojas starp implanta  $BaTiO_3$  pārklājumu un pamatkaulu, jābūt pēc struktūras līdzīgai hidroksilapatītam – kaulaudu galvenajai sastāvdaļai (jāsatur kalcijs fosfātu savienojumi). Tāpēc ir nepieciešams izstrādāt apstrādes metodi, kas veicinātu līdzīgu savienojumu veidošanos uz implanta pārklājuma, to savstarpējo saaugšanu ar kaulu (pateicoties vienāda ķīmiskajai struktūrai) un tādējādi implanta ciešāku pieaugšanu.

Balstoties uz iepriekš minēto informāciju, tiek izvirzīts darba mērķis: eksperimentāli noteikt, kā elektriskā lauka pielikšana un palielināšana ietekmē bārija titanāta virsmas spēju piesaistīt kalcija jonus no asins plazmas un veidot kalcija fosfātu savienojumus.

## Mērķis

Veikt eksperimentālo darbu, kas apraksta polarizācijas ietekmi uz pjezoelektriskā materiāla spēju piesaistīt nepieciešamo ķīmisko savienojumu.

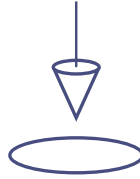
## Uzdevumi

1. Izpētīt BaTiO<sub>3</sub> piemērotību kā kaulu implantu pārklājuma materiālu.
2. Noskaidrot, vai BaTiO<sub>3</sub> polarizēšana veicina kalcija fosfātu piesaistīšanu no asins plazmas.
3. Salīdzināt, kā mainās piesaistītā kalcija daudzums atkarībā no BaTiO<sub>3</sub> paraugu polarizācijas sprieguma.



## DARBA METODOLOĢIJA

Mērījumos izmantotais bārija titanāts (BaTiO<sub>3</sub>) ar kubisko kristālrežģi (vielas identifikācijas numurs CAS-No: 342939) tika presēts divas minūtes zem 40 kN spiediena ar dejonizētu H<sub>2</sub>O kā saistvielu. Lai nodrošinātu paraugu izturību un iztvaicētu H<sub>2</sub>O, kas nav nepieciešams tālākai pētniecības darbībai, izveidotās tabletes tika termiski apstrādātas. Iegūto 0,600 ± 0,001 g tablešu veida paraugu izmērs un forma nodrošina iespēju tos polarizēt, nodrošināt tiem nepieciešamo vidi un iespēju ievietot ierīcēs, kas analizē rezultātus (XRF un XRD). Paraugi 2 h tika polarizēti +160 °C temperatūrā. Paaugstinātās temperatūras dēļ tie spēja iegūt spēcīgāku lādiņu. *In vitro* CaP veidošanās uz BTO tika pārbaudīta, ievieojot polarizētos paraugus mākslīgajā ķermeņa šķīdumā jeb SBF (*simulated body fluid*), kas simulē apstākļus cilvēka organismā. Tas tika pagatavots, noteiktās attiecībās šķīdinot reaģentus NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> un (CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> dejonizētā ūdenī. 1 M HCl tika izmantota, lai panāktu 7,40 pH šķīdumā, kas ir vienāds ar pH līmeni cilvēka organismā. Katrs paraugs uz 15 dienām tika ievietots termostatā 36,5 °C temperatūrā, lai apstākļus tuvinātu cilvēka ķermeņa temperatūrai. Paraugiem veica XRD (rentgena staru difrakcijas) mērījumus, kas noteica CaP klātbūtni uz paraugu virsmas, un XRF (rentgenfluorescento) analīzi, kas noteica aptuveno CaP masas procentu paraugā. Iegūtie rezultāti tika salīdzināti dažādi polarizētiem paraugiem un nepolarizētam kontroles paraugam. Pēc iegūtajiem rezultātiem tika noteikts, vai polarizācija ietekmēja kalcija jonu nogulsnešanos, kas veicinātu implantu integrēšanos organismā.



## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

1. BaTiO<sub>3</sub> pjezoelektriskās īpašības, mehāniskā un korozijas izturība, kā arī bioloģiskā saderība ar kaulu padara to par labu potenciālo implantu pārklājuma materiālu, ar kuru būtu iespējams uzlabot osteointegrāciju.
2. Pie nepolarizēta BaTiO<sub>3</sub> Ca<sup>2+</sup> joni nav piesaistījušies, tātad tie neveidotu HA kristālus, kuru dēļ osteointegrācija ievērojami uzlabotos.
3. BaTiO<sub>3</sub> ir dielektrisks materiāls, ko iespējams efektīvi polarizēt karstuma un elektriskā sprieguma ietekmē. Lielāks spriegums rezultējas lielākā elektriskajā lādiņā.
4. Pie BaTiO<sub>3</sub> negatīvi lādētās puses ir konstatēti Ca<sup>2+</sup> joni, tātad cilvēka ķermenī uz tā virsmas ir iespējama HA līdzīgu kristālu jeb kalcija fosfātu izveidošanās, to mijiedarbība ar kaulu minerālo komponenti un veismīgāka osteointegrācija.
5. Uz polarizētā BaTiO<sub>3</sub> virsmas vairāk CaPO<sub>4</sub> tika konstatēti paraugam, kuram pievadītā strāva bija ar lielāku spriegumu. Lielāks negatīvais lādiņš piesaistīja vairāk pozitīvo jonu – Ca<sup>2+</sup> procentuālā masas daļa uz parauga bija lielāka, tātad iespējama ātrāka un veismīgāka osteointegrācija un atveseļošanās.
6. Turpmākā izpētē varētu noskaidrot optimālo polarizēšanas spriegumu, veikt precīzus kalcija fosfātu masas mērījumus uz polarizētā materiāla.

### **Bumbiere A., Mazore A. Sedimentation of calcium phosphates on barium titanate depending on its polarization.**

One of present medicinal research topics is biocompatible material use in bone implants. The finding of a suitable material for bone connective tissue replacement, one that would serve long term without significant chemical or mechanical implant degradation, is an important branch in orthopaedics. There is also the goal of finding ways to improve material biocompatibility with natural bone.

Barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) was decided upon as the research material because of its high mechanical and corrosion durability and also its piezoelectric nature, which is similar to that of bone. Based on literary sources, it was deduced that polarization of BaTiO<sub>3</sub>

may increase the growth of calcium ions (Ca<sup>2+</sup>) from blood in the organism on the negatively charged side of the samples. By reaction with salts in blood a surface similar to bone connective tissue is formed, therefore achieving better osseointegration.

In the course of the work, the samples were polarized under different voltage values. The samples were then placed in SBF (Simulated Body Fluid) solution to mirror the conditions of a living human organism. The presence and relative amount of calcium ions on the samples were tested with XRD and XRF analysis. It was concluded that the samples polarized with higher voltage enhanced the procentual amount of calcium phosphates on the samples, therefore by using them the osseointegration of a bone implant would be improved.



---

## Atsauces

1. Basu (2017). *Biomaterials for Musculoskeletal Regeneration*. Indian Institute of Metals Series.
2. Dipole Moments (2018) [online]. Chemistry Libre Texts [accessed 16 January 2018]. Available at: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_).
3. *List of Electronegativity Values of The Elements* (2019) [online]. Textbook Maps Supplemental Modules (Physical and Theoretical Chemistry). Physical Properties of Matter / Atomic and Molecular Properties / Dipole\_Moments. Available at: <https://sciencenotes.org/list-of-electronegativity-values-of-the-elements/>.
4. Miller, B. F., Keane, C. B. (1992). *Miller-Keane Encyclopedia & Dictionary of Medicine, Nursing, and Allied Health*, Philadelphia, Saunders.
5. *Protocol for Preparing Simulated Body Fluid (SBF)* (1990) [online]. G. S. o. E. K. U. Department of Material Chemistry. Available at: <http://www.life.kyutech.ac.jp/~tmiya/SBF-e.html>.
6. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (2002). Iss. 13, pp. 133–138.
7. Hwang, K., Song, J., Jo, J., Yang, H., Park, Y., Ong, J., Rawls, H. *Effect of poling conditions on growth of calcium phosphate crystal in ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> ceramics*.
8. Pittenger, M., Mackay, A., Beck, S., Jaiswal, R., Douglas, R., Mosca, J., Moorman, M., Simonetti, D., Craig, S., Marshak, D. (1999). *Multilineage potential of adult human mesenchymal stem cells* *Science*, pp. 143–147.
9. Баринов, С., Комлев, В. (2009). Биокерамика на основе фосфатов кальция. Москва: Наука.
10. Mavrogenis, A., Dimitriou, R., Parvizi J., Babis, G. (2009). *Biology of implant osseointegration* [online]. Available at: <http://www.ismni.org/jmni/pdf/36/01MAVROGENIS.pdf>.
11. Horiuchi, N., Nakamura, M., Nagai, A., Katayama, K., Yamashita, K. (2012). *Journal of Applied Physics*, pp. 112.
12. Lazi, S., Zec, S., Miljevi, N., Milonji, S. (2001). *The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid*. *Thermochimica Acta*, Iss. 18, pp. 13–22.
13. Mason, T. O. (2011). *Capacitor dielectric and piezoelectric ceramics* [online]. Encyclopædia Britannica. Available at: <https://www.britannica.com/technology/capacitor-dielectric>.
14. Гольдштейн, Л., Зернов, Н. (1971). Электромагнитные поля и волны. Сов. радио, стр. 11.

# Andris Brauers



## SAULES PANEĻU EFEKTIVITĀTES PĒTĪJUMI

### Darba zinātniskā vadītāja

*Dr. phys. Virgīnija Vītola*

### Atslēgas vārdi:

Saules paneļi, efektivitāti ietekmējošie faktori.



## IEVADS

Ar straujo naftas, ogļu un dabasgāzes krājumu samazināšanos un cilvēces enerģijas pieprasījuma paaugstināšanos par daudzu organizāciju galveno mērķi ir kļuvis at-rast atjaunojamus enerģijas avotus un ieviest sistēmas, kā tos iegūt. Infrastruktūra, balstīta uz atjaunojamiem avotiem, būtu labāk piemērota sabiedrībai ar nepārtraukti augošu pieprasījumu pēc enerģijas. Šādas sistēmas izveidošana atstātu arī pozitīvu ietekmi uz apkārtējo vidi, jo atjaunojamā enerģija rada nenozīmīgu piesārņojumu. Saules enerģija ir viens no atjaunojamās enerģijas avotiem. Kopējā Saules enerģija, ko absorbē atmosfēra, okeāni un Zemes virsma vienas stundas laikā, ir pietiekami liela, lai apmierinātu cilvēku radīto enerģijas pieprasījumu gadam. Iemācoties uzkrāt kaut nelielu daļu no Saules starojuma enerģijas, tiktu atrisinātas daudzas resursu un klimata problēmas, ar ko sabiedrība saskaras. Saules paneļi rada iespēju uzkrāt šo enerģiju, bet – ar mazu efektivitāti. Tomēr gadu laikā veiktie uzlabojumi Saules paneļus ir padarījuši par ikdienas dzīvē izmantojamu tehnoloģiju. Turpinot pētīt šo problēmu, tie varētu kļūt par galveno cilvēces enerģijas avotu.

### Mērķis

Noskaidrot, kādi faktori ietekmē Saules paneļu efektivitāti.

### Uzdevumi

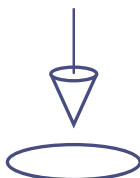
1. Izpētīt Saules paneļu uzbūves un darbības principus.
2. Veikt mērījumus, kur kontrolēti tiek mainīts kāds efektivitāti ietekmējošs faktors.
3. Salīdzināt iegūtos rezultātus ar līdzīgi veiktiem eksperimentiem.
4. Veikt secinājumus, kādi ir vislabākie apstākļi Saules paneļa uzstādīšanai



---

## DARBA METODOLOĢIJA

Visos efektivitātes mērījumos tika izmantots monokristālais ( $P_{\max} = 90 \text{ W}$ ) vai plānās plēves amorfā silīcija Saules panelis ( $P_{\max} = 50 \text{ W}$ ,  $S = 0,786 \text{ m}^2$ ). To uzbūves atšķirības ļauj uzskatāmāk veikt dažādus mērījumus, kā arī salīdzināt situācijas, kurās labāk lietot attiecīgos paneļus. Mērījumi, kas nenotika iekštelpās, tika veikti Rīgā (ģeogrāfiskais platums  $56,95^\circ$ ), un paneļi bija pavērsti uz dienvidu pusi (azimuts  $180^\circ$ ). Lai noskaidrotu Saules paneļa saražoto jaudu, pie tā virknes slēgumā pievienoja reostatu un ampērmetru, paralēlajā slēgumā pievienoja voltmetru. Mainot reostata vērtības, tika iegūta sakarība starp spriegumu ( $U$ ) un strāvas stiprumu ( $I$ ) dažādos stāvokļos. Elektriskā jauda ( $P$ ) tiek aprēķināta pēc formulas  $P = IU$ . Sareizinot sprieguma un strāva stipruma vērtības dažādos punktos, tiek iegūta sakarība, kā mainās Saules paneļa jauda, no kuras tiek noskaidrota paneļa maksimālā iespējamā jauda konkrētajos apstākļos. Pēc šīs maksimālās vērtības tiek veikti salīdzinājumi ar citiem Saules paneļa novietojumiem un apstākļiem.



---

## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Eksperimentāli salīdzinot monokristāli un plānās plēves Saules paneļus, tika noskaidrots, ka efektīvāks ir monokristālais panelis.

Lai jauda būtu maksimāla, Saules stariem jākrīt tieši perpendikulāri panelim. Eksperimentāli tika noskaidrots, ka nelielas novirzes no optimālā leņķa (līdz  $10^\circ$ ) būtiski neietekmē saražoto jaudu. Tāpēc, pielāgojot fiksētu Saules paneļu slīpumu pat tikai divas reizes gadā, tā saražotā jauda ievērojami palielinās.

Simulējot apmākušos laikapstākļus, tika noskaidrots, ka paneļa efektivitāte var samazināties līdz 34 %. Saules starojums var tikt koncentrēts, izmantojot atstarojošus materiālus. Eksperimentāli tika noskaidrots, ka, atstarojošo materiālu izmantojot tikai vienā pusē, paneļa jauda palielinās par 24 %.

Putekļi, kas laika gaitā sakrājas uz Saules paneļa, spēj ietekmēt tā efektivitāti. Eksperimentāli tika noskaidrots, ka aptuveni sešu nedēļu laikā tie var samazināt Saules paneļa efektivitāti līdz pat 40 %.

**Brauers A. Solar panel efficiency measurements.** Solar panels have become a pressing subject in both science and society. Solar energy has the potential to become main resource that powers world's electric grids. In order for that to happen, it is important to understand efficiency shifting factors.

In study, there are analyzed operating principles of Solar panels and which elements need to be taken into account for installing most advantageous Solar panels for certain situation.

In the practical part of the study, there were conducted four different

kinds of efficiency affecting measurements. First optimal position was determined and how it changes maximal power output. After those differences between monocrystalline, polycrystalline and thin film, solar panels were analyzed later in experiments comparing monocrystalline and thin film panels. To see how power is affected when Sun's radiance changes there where made improvised light dispersal and concentration systems. Finally, study looks how dust layer reduces solar panels power, first measuring how much dust accumulates over given period.

---

## Atsauces

1. *Alternative Energy Tutorials* (2019) [online]. Solar panel orientation [accessed 9 january .2019]. Available at: <http://www.alternative-energy-tutorials.com/solar-power/solar-panel-orientation.html>.
2. *Alternative Energy Tutorials* (2019) [online]. Solar radiation energy [accessed 15 january 2019]. Available at: <http://www.alternative-energy-tutorials.com/energy-articles/solar-radiation.html>.
3. Watson, A., Watson, D.E. (2011) [online]. *Direct, diffuse radiation*. [accessed 15 january 2019]. Available at: <http://www.ftexploring.com/solar-energy/direct-and-diffuse-radiation.htm>.
4. Bates, B., Buchanan, D., Mueller, S., Parenteau. T. (2009). *Solar Panel Feasibility Study At Wesley United Methodist Church*. Worcester.
5. Cornelia, A., Bulucea, S. D. (2015). *Estimating Solar Irradiation Absorbed by Photovoltaic Panels with Low Concentration Located in Craiova Romania*.
6. Sarokin, D.(2017) [online]. *Earth's received energy from the Sun* [accessed 27 december 2018]. Available at: <https://sciencing.com/earth-receive-heat-sun-4566644.html>.
7. *Different types of solar panels* [online] [accessed 14 january 2019]. Available at: <https://www.solarpowerauthority.com/depth-look-different-types-solar-panels/>.
8. Douglas, C., G. *Physics for scientists & engineers with modern physics*. Perarson Education, Inc. pp. 660.
9. Ferretti, N. (2016). *PV Module Cleaning Market Overview and Basics*.
10. *Solar panel work principles* (2015) [online]. EnergyMatters homepage [accessed 29 december 2018]. Available at: <https://www.energymatters.com.au/education/>.
11. Stenhouse, H. K., Doney, J. (2015) [online]. Photovoltaic effect [accessed 29 december 2018]. Available at: [https://energyeducation.ca/encyclopedia/Photovoltaic\\_effect#cite\\_note-RE1-2](https://energyeducation.ca/encyclopedia/Photovoltaic_effect#cite_note-RE1-2).

12. Weaver, J. F. (2018) [online]. *Solar Power installations* [accessed 19 January 2019]. Available at: <https://electrek.co/2018/01/29/10-really-cool-solar-power-installations/>.
13. Hope, J. (2018) [online]. *Monocrystalline panel* [accessed 14 January 2019]. Available at: [https://physics.anu.edu.au/education/\\_files/Solar%20Panel\\_Monocrystalline.pdf](https://physics.anu.edu.au/education/_files/Solar%20Panel_Monocrystalline.pdf).
14. *Air Mass* (2014) [online]. PVEducation homepage [accessed 27 December 2018]. Available at: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/air-mass?expr=604>. Jordan.
15. *Declination angle* (2014) [online]. PVEducation homepage [accessed 13 January 2019]. Available at: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/declination-angle>.
16. *Elevation angle* (2014) [online]. PVEducation homepage [accessed 13 January 2019]. Available at: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/elevation-angle12>. *Sun's altitude*.
17. *Live, Ķekavas Novads, Latvia -Sunrise, Sunset, and Daylength, June 2019* (2019) [online]. Home page timeanddate.com [accessed 12 December 2018]. Available at: <https://www.timeanddate.com/un/@457857?month=6&year=201813>.
18. *Single crystalline silicon* (2014) [online]. PVEducation homepage [accessed 13 January 2019]. Available at: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/manufacturing/single-crystalline-silicon>.
19. *Solar cell structure* (2014) [online]. PVEducation homepage [accessed 29 December 2018]. Peejams: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-structure>.
20. Karmouch, R. (2017). *Research Article Open Access Solar Cells Performance Reduction under the Effect of Dust in Jazan Region*.
21. Amin, S., Hanania, J., Stenhouse, K., Yyelland, B., Donev, J. (2018) *Solar energy to the Earth* [online]. Energy Education [accessed 27 December 2018]. Available at: [https://energyeducation.ca/encyclopedia/Solar\\_energy\\_to\\_the\\_Earth#cite\\_note13](https://energyeducation.ca/encyclopedia/Solar_energy_to_the_Earth#cite_note13).
22. Amin, S., Hanania, J., Stenhouse, K., Yyelland, B., Donev, J. (2018) [online]. *Solar panel orientation* [accessed 9 January 2019]. Available at: [https://energyeducation.ca/encyclopedia/Solar\\_panel\\_orientation](https://energyeducation.ca/encyclopedia/Solar_panel_orientation).
23. Shaharin, A. S., Haizatul, H. H., Nik Siti H. Nik Leh, Mohd, S. I. Razali (2011) [online]. *Effects of dust on the performance of PV panels* 25. [online] Ever Green Solar. 2018. *Solar panel cleaning*. 2018. [accessed 19 January 2019]. Available at: <https://evergreensolar.com/how/cleaning/>.
24. *Solar Facts and Advice* (2013) [online]. Amorphous silicon [accessed 14 January 2019]. Available at: <http://www.solar-facts-and-advice.com/amorphous-silicon.html>.
25. *Solar Facts and Advice* (2013) [online]. Monocrystalline [accessed 14 January 2019]. Available at: <http://www.solar-facts-and-advice.com/monocrystalline.html>.
26. Hope, J. (2018) [online]. *Polycrystalline panel* [accessed 14 January 2019]. Available at: [https://physics.anu.edu.au/education/\\_files/Solar%20Panel\\_Polycrystalline.pdf](https://physics.anu.edu.au/education/_files/Solar%20Panel_Polycrystalline.pdf).
27. Diltthey, M. (2019). *Monocrystalline and polycrystalline solar panels* [online]. The Renewable Energy Hub [accessed 14 January 2019]. Available at: <https://www.renewableenergyhub.co.uk/solar-panels/what-is-the-difference-between-monocrystalline-and-polycrystalline-solar-panels.html18>.

# Matīss Dambergs, Rūdolfs Pikšens

## VENTILĀCIJAS SISTĒMU OPTIMIZĀCIJA, IZSTRĀDĀJOT PIELĀGOTU SENSORU MODULI

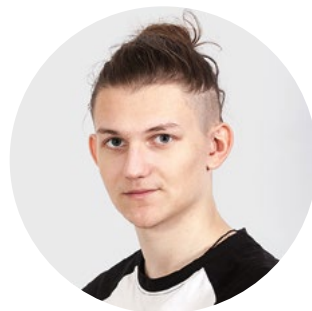


### Darba zinātniskā vadītāja

*Dr. phys. Virgīnija Vītola*

### Atslēgas vārdi:

ventilācijas sistēmas, sensori, gaisa kvalitāte,  
gaiss iekštelpās.



## IEVADS

Pētījumi liecina, ka cilvēki iekštelpās pavada vairāk nekā 90 % savas dzīves laika, tāpēc iekštelpu gaisa kvalitātei ir liela ietekme uz cilvēka veselību. Gaisa kvalitātes rādītāju neatbilstība normām var radīt acu un deguna gļotādas, rīkles kairinājumus. Var izraisīt galvassāpes, grūtības koncentrēties, palielinās elpošanas ceļu saslimšanas risks, tādēļ ir svarīgi iespējami vairāk pavadīt laiku svaigā gaisā. Nelabvēlīgu gāzu rašanās cēloņi var būt dažādi – elektronikas ierīces, ēst gatavošana, smēķēšana, tīrīšanas līdzekļi un vēl daudz kas cits.

Ventilācija ir svarīgs gaisa apmaiņas process, lai telpā uzturētu veselībai nekaitīgus un komfortablus apstākļus, tādā veidā arī sekmējot darbaspējas un efektivitāti. Jau kopš rūpniecības attīstības uzplaukuma nepieciešamība pēc regulāras gaisa apmaiņas un attīrīšanas iekštelpās ir strauji augusi. Arī mūsdienās, pateicoties straujajai tehnoloģijas attīstībai, ventilācijas un tās kontroles sistēmu automatizācija ir nozīmīga pētījumu sfēra.

### Mērķis

Izstrādāt sensoru moduli, kas, pamatojoties uz praktiski veiktiem gaisa kvalitātes parametru mērījumiem, būtu īpaši pielāgojams ventilācijas sistēmu darbības uzlabošanai.

## Uzdevumi

1. Iepazīties ar pieejamo literatūru par pētījuma tēmu.
2. Veikt gaisa kvalitātes parametru mērījumus skolas telpās.
3. Pamatojoties uz iegūtajiem datiem, izveidot sensoru sistēmu gaisa kvalitātes noteikšanai un analizēšanai.
4. Izstrādās unikālu gaisa kvalitātes vērtējuma skalu.

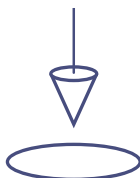


---

## DARBA METODOLOĢIJA

Aktuālās tēmas izpēte teorētiskā līmenī. Iepazīties ar ventilācijas sistēmu problēmām dažādās ēkās Latvijā, kā arī uzzināt par esošajām ventilācijas metodēm, dažādām problēmām un to ietekmējošiem faktoriem.

Pēc pietiekamas informācijas analīzes izveidot savu sensoru, kā arī izstrādāt savu gaisa kvalitātes indeksu, ko var pamatot ar teorētiski iegūtajiem datiem.



---

## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Veicot gaisa kvalitātes rādītāju mērījumus klasēs, tika izpētīts, ka mācību stundas laikā šie parametri novirzās no pieņemtajiem optimālajiem rādītāju intervāliem. Oglekļa dioksīda koncentrācijas vērtība mācību stundas laikā pieaug līdz pat 2000 ppm, kas ir uzskatāms par cilvēka veselībai kaitīgu CO<sub>2</sub> daudzumu un noteikti nav vēlams skolas telpās.

Gaisa temperatūras izmaiņas mācību stundas laikā nav uzskatāmas par ekstrēmām, tomēr arī to novirze no optimālajām vērtībām nav vēlama.

Iekštelpu un apkārtējās vides relatīvā mitruma vērtības nesakrītība izraisa strauju parametra vērtības kritumu ventilācijas laikā.

Trīs pētījumā apskatīto gaisa kvalitātes parametru izmaiņas mācību stundas laikā norāda uz neefektīvu ventilācijas sistēmu un iespēju to uzlabot ar automatizētu sensoru moduli gaisa kvalitātes monitorēšanai.

Izstrādātais sensoru modulis sniedz optimālus rezultātus – tā mērījumos vērojama neliela novirze no pētījumā iegūtajiem datiem, turklāt sensoru modulim ir plašas izaugsmes un uzlabojuma iespējas.

Pētījumā ieviestā gaisa kvalitātes vērtējuma piecu baļļu sistēma uzrāda optimālu precizitāti un uzskatāma par relatīvi objektīvu trīs izpētīto parametru apkopjošu vērtējuma sistēmu.

### **Dambergis M., Pikšens R. Optimisation of ventilation systems by implementing adjusted sensor module.**

The final objective of the project is to research air quality indoors, its contributing factors, and, based on the acquired data to develop an optimized system of sensors for an air quality analysis. Research contains analysis of human contribution to changes in an indoor air quality, ventilation efficiency and necessity, student well-being while working in different air conditions.

Taking in account the data acquired during research, a ventilation system manipulator, which operates in accordance with included sensors, has been developed.

Data acquired during the research substantiates a necessity for the optimised ventilation system. The developed sensor system is working with high efficiency and precision, successfully determining the values of air quality parameters and evaluating overall air quality in a 5 rating scale.

---

### Atsauces

1. Plotņikova, I. (2014). *Iekstelpu gaisa kvalitāte un piesarnojums [tiešsaiste]*. LV portāls. Portāls par Latviju un mums Latvijā. Palīgs tiesību aktu izpratnei [skatīts 2019. gada 11. janvārī]. Pieejams: <https://lvportals.lv/norises/261425-iekstelpu-gaisa-kvalitate-un-piesarnojums-ii-20142>.
2. Dzelzītis, E. (2005). *Siltuma, gāzes un ūdens inženiersistēmu automatizācijas pamati*. Rīga: Gandrs. 414 lpp.
3. *Gaisa kvalitāte* (2019) [tiešsaiste]. Latvijas Vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centra mājaslapa <https://www.meteo.lv/lapas/vide/gaiss/gaisa-kvalitate/gaisa-kvalitate?id=1036&nid=3875> [skatīts 2019. gada 10. janvārī]. Pieejams: <https://www.isiaq.org/docs/papers/749.pdf6>.
4. Akmens, P., Krēsliņš, A. (1995). Ēku apkure un ventilācija 1. daļa. Rīga: Zvaigzne ABC. 153 lpp.
5. *21 Simple Ways To Improve The Air Quality In Your Property* (2016) [online]. Environment home page [accessed 10 January 2019]. Available at: <https://www.envirovent.com/blog/21-simple-ways-to-improve-the-air-quality-in-your-property/>.
6. Akmens, P., Krēsliņš, A. (1995). Ēku apkure un ventilācija 2. daļa. Rīga: Zvaigzne ABC. 156 lpp.
7. *OSH Answers Fact Sheets* (2019) [online]. Canadian Centre for Occupational Health and Safety [accessed 10 January 2019]. Available at: <https://www.ccohs.ca/oshanswers/prevention/ventilation/introduction.html>.
8. *Bluno Beetle* (2019) [online]. Homepage Dfrobot.com [accessed 10 January 2019]. Available at: [https://www.dfrobot.com/wiki/index.php/Bluno\\_Beetle\\_SKU:DFR0339](https://www.dfrobot.com/wiki/index.php/Bluno_Beetle_SKU:DFR0339).
9. *Beetle Arduino Leonardo USB ATMEGA32U4 Mini Board COM323* (2019) [online]. Homepage faranux Electronics [accessed 10 January 2019]. Available at: <https://www.faranux.com/product/beetle-arduino-leonardo-usb-atmega32u4-mini-board-arduino-controller-com42/>.
10. *MQ Gas sensors* (2019) [online]. Homepage Arduino.cc [accessed 10 November 2019]. Available at: <https://playground.arduino.cc/Main/MQGasSensors>.
11. *SNS-MQ135 Air quality control equipments for buildings/offices, detecting* (2019) [online]. Homepage



- Arduino.cc [accessed 10 January 2019]. Available at: <https://www.olimex.com/Products/Components/Sensors/SNS-MQ135/>.
12. *Lesson 23 Humiture Sensor* (2019) [online]. Homepage SunFounder.com [accessed 10 January 2019]. Available at: <https://www.sunfounder.com/learn/lesson-23-humiture-sensor-rfid-kit-v1-0-for-arduino.html>.
  13. *Lesson 26 DS18B20 Temperature Sensor* (2019) [online]. Homepage SunFounder.com [accessed 10 January 2019]. Available at: <https://www.sunfounder.com/learn/sensor-kit-v2-0-for-raspberry-pi-b-plus/lesson-26-ds18b20-temperature-sensor-sensor-kit-v2-0-for-b-plus.html>.
  14. *Arduino LCD Tutorial | How To Control An LCD* (2015) [online] How To Mechatronics youtube.com user [accessed 10 January 2019]. Available at: <https://www.youtube.com/watch?v=dZZynJLmTn8>.
  15. *1602 16x2 Character LCD Display Module Hd44780 Controller Blue Arduino* [online] eBau Inc. home page [accessed 10 January 2019]. Available at: <https://www.ebay.com/p/1602-16x2-Character-LCD-Display-Module-Hd44780-Controller-Blue-Arduino/27017662893>.

# Atis Krebs



## ZĀLĀJU BIOTOPĪ: RESURSS BIODEGVIELAS RAŽOŠANAI

### Darba zinātniskā vadītāja

*Dr. sc. ing.* Linda Mežule

### Atslēgas vārdi:

biodegviela, biomasa, etanols, zālāji.



## IEVADS

Nafta, no kuras tradicionāli tiek iegūta degviela, ir neatjaunojams resurss, un pētījumi paredz, ka, saglabājoties pašreizējam iegūšanas ātrumam, naftas rezervju varētu pietikt vēl aptuveni 50 gadiem. Taču jāņem vērā arī tas, ka rezervju izmantošana var pastiprināt klimata pārmaiņas. Tādēļ aizvien lielāka uzmanība tiek pievērsta piemirstajai alternatīvai – biodegvielai.

Visvieglāk un ērtāk ir biodegvielu iegūt no augu eļļām, tāpēc populāras izejvielas ir tādi kultūraugi kā rapsis, soja un kokospalmas. Lai gan to izmantošana spētu atrisināt degvielas izsīkšanas problēmu, rodas citi sarežģījumi. Šie kultūraugi jāaudzē lauksaimnieciski vērtīgās augsnēs, ko būtu iespējams izmantot pārtikas ieguvei. Tāda rīcība paaugstina pārtikas produktu cenu, turklāt var rasties situācija, ka visu vajadzību apmierināšanai lauksaimniecības zemju nepietiek. Ētisku apsvērumu dēļ lielāka uzmanība tika pievērsta tehnoloģijām, kas ļauj iegūt biodegvielu no pārtikā neizmantojamu savvaļas augu biomasas, tomēr biomasas struktūra padara šo augu pārstrādi sarežģītāku. Latvijā biodegvielas iegūšanai būtu iespējams izmantot zālāju biotopus.

### Mērķis

Raksturot dažādus Latvijā sastopamus zālāju biomasas veidus un novērtēt to izmantošanas iespējas bioetanolā ražošanā.

## Uzdevumi

1. Raksturot dažādus Latvijā sastopamus zālāju biomasas veidus.
2. Novērtēt to potenciālu bioetanola ražošanā.
3. Novērtēt laikapstākļu ietekmi uz iegūtajiem produktiem.



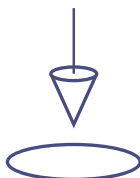
---

## DARBA METODOLOĢIJA

Pētījumā izmantoti sasaldēti zālāju paraugi no Rīgas Tehniskās universitātes Būvniecības inženierzinātņu fakultātes Ūdens pētniecības zinātniskās laboratorijas krājuma. Tie ievākti 2014.–2016. gada vasaras mēnešos Siguldas un Ludzas novados no sešiem zālāju biotopiem.

To, cik daudz biodegvielas var iegūt no biomasas, nosaka biomasā pieejamais glikozes daudzums, jo fermentācijas procesā glikoze pārveidojas par etanolu. Lai glikozi padarītu vieglāk pieejamu, paraugu šķīdumi apstrādāti termiski un ar biomasas struktūru šķeļošiem enzīmiem.

Pēc tam pagatavoti glikozes standartšķīdumi, kuriem ar fotospektrometru noteikta gaismas absorbcija (gaismas daudzums, kas tiek absorbēts, laižot caur paraugu noteikta viļņa garuma gaismu). Standartšķīdumu dati izmantoti, lai izveidotu kalibrēšanas taisni. Kalibrēšanas taisne parāda sakarību starp parauga glikozes koncentrāciju un tā absorbciju, tāpēc, izmērot zālāja parauga šķīduma absorbciju, iespējams aprēķināt glikozes koncentrāciju tajā un noteikt biotopa piemērotību biodegvielas iegūšanai.



---

## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Zālāju biomasu ir iespējams izmantot biodegvielas (bioetanola) ražošanā. Tas ir videi draudzīgāks degvielas ieguves veids nekā pašlaik izplatītā fosilās degvielas iegūšana. No pētītajiem biotopiem visvairāk fermentējamo ogļhidrātu (glikozes) iespējams iegūt no jūnijā vai augustā ievāktas palieņu zālāju biomasas, jūnijā ievāktas smiltāju zālāju vai mitru zālāju periodiski izžūstošās augsnēs biomasas un augustā ievāktas sugām bagātu ganību un ganītu pļavu biomasas.

Apkopota informācija par zālāju biotopu izplatību Latvijā. No glikozes bagātajiem biotopiem vislielāko platību aizņem sugām bagātas ganības un ganītas pļavas un palieņu zālāji, tāpēc bioetanola ražošanā visvieglāk izmantojami būtu šie biotopi. Lai novērtētu, vai ir saskatāma saistība starp glikozes daudzumu zālāja paraugā un

klimatiskajiem apstākļiem tā ievākšanas laikā, tika apkopoti Latvijas Vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centra arhīva dati. Noteikta sakarība starp vidējo gaisa temperatūru, nokrišņu daudzumu un fermentējamo ogļhidrātu daudzumu biomasā netika novērota. Periodos, kad gaisa temperatūra divus mēnešus pēc kārtas bijusi vismaz grādu virs normas, nav vērojams glikozes daudzuma pieaugums ievāktajos paraugos. Tomēr redzams, ka no palieņu zālājiem iegūstamais glikozes daudzums bijis augstāks laikā, kad krietni pārsniegta nokrišņu norma. Turpretī no mēreni mitriem zālājiem iegūtais glikozes daudzums palielinājies sausā laikā.

**Krebs A. Grass biotopes: a resource for biofuel production.** New solutions are sought to replace currently used fossil fuels by renewable biofuel. Plants are found to be one of the possible alternatives. In order to improve the sustainability of biofuel, the focus is being shifted to plants that do not require high-quality soil and are not used as food. A resource with high potential in Latvia is grass biotopes, from which one of the biofuels – bioethanol can be obtained. The goals of this paper: to characterize types of grass biomass available in Latvia; to evaluate their potential

in biofuel production; to evaluate the effect of weather to produced materials. Available information on the subject was summarized and obtainable amount of fermentable carbohydrates from grass samples was determined. Bioethanol is produced from fermentable carbohydrates, therefore their amount in the raw material determines the usability of the material. Such biotopes as *Fennoscandian lowland species-rich dry to mesic grasslands* and *northern boreal alluvial meadows* are found to be the most suitable for bioethanol production in Latvia.

---

## Atsauces

1. Auniņš, A. (2013). *Eiropas Savienības aizsargājami biotopi Latvijā*. Noteikšanas rokasgrāmata. 2. papildināts izdevums, Rīga.
2. *Bioetanolis* (2019) [tiešsaiste]. Alternatīvo degvielu zinātniskā laboratorija [skatīts 2019. gada 1. novembrī] Pieejams: <http://www.tf.llu.lv/adzl/bioetanolis.htm>.
3. Maurya, D. P., Singla A., Negi, S. (2015). *An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol* 3 *Biotech*, October 2015. pp. 597–609.
4. Kennedy, H. T. (2018). *UFOP says rapeseed oil remains most important biodiesel raw material in EU* [online]. Home page BiofuelsDigest.com [accessed 5. november 2019] Available at: <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2018/12/09/ufop-says-rapeseed-oil-remains-most-important-biodiesel-raw-material-in-eu/>.
5. Sanderson, K. (2011). *Lignocellulose: A chewy problem*. Nature.
6. *Biodiesel handling and use guide* (2008). National Renewable Energy Laboratory.

7. Kumar, P., Barrett, M. D., Delwiche M. J., Stroeve, P. (2009). *Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production*. Industrial & Engineering Chemistry Research.
8. Lee, R. A., Lavoie, J.-M. (2013). *From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity*.
9. Biofuels explained (2018) [online]. U. S. Energy Information Administration [accessed 5. november 2019] Available at: [https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=biofuel\\_biodiesel\\_home#tab1](https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=biofuel_biodiesel_home#tab1).
10. Chaturvedi, V., Verma, P. (2013). *An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value added products*.

# Amanda Sanija

## Opse



### ANTI-B-AMINOSPIRTA PĀRVEIDOŠANA PAR SYN-B-AMINOSPIRTU TURPMĀKAI IZMANTOŠANAI MEDIKAMENTU SINTĒZEI

#### Darba zinātniskā vadītāja

Dr. chem. Ilga Mutule

#### Atslēgas vārdi:

diastereomēri,  $\beta$ -aminospirti, ketons, medikamentu sintēze.



## IEVADS

Jaunu medikamentu radīšana, ražošana un izplatīšana ir viena no cilvēka darbības nozīmīgākajām jomām. Tiek piesaistīti ievērojami līdzekļi, kā arī tiek īstenots darbietilpīgs process, lai izgatavotu medikamentus. Kopš 1960. gada medikamentu izlietojums uz vienu cilvēku ir divkārtšojies [1]. Šobrīd rodas arī aizvien jauni sarežģītumi – veselības problēmas kļūst citādākās, sarežģītākas, cilvēka organismam pierodot pie jau esošajiem medikamentiem, tādējādi tiek nodrošināta nepārtraukta zinātnes attīstība tieši jaunu zāļu vielu sintēzē. Jāņem vērā, ka izgatavošanas process ir laikietilpīgs un dārgs un ne vienmēr uzreiz tiek sasniegti vēlamie rezultāti. Latvijas Organiskās sintēzes institūtā šobrīd izstrādes procesā ir jauna zāļu viela, kas ietilpst  $\beta$ -aminospirtu grupā, tomēr, lai nodrošinātu vielas konkurētspēju, ir nepieciešams efektīvāks ražošanas process – vienā no būtiskākajām daudzstadiju sintēzes reakcijām jāpalielina nepieciešamā stereozomēra procentuālais daudzums reakcijas produktā. Šobrīd eksistējošajā reakcijā rodas divi dažādi stereozomēri (*syn* un *anti*). Augstāku bioloģisko efektivitāti uzrāda *syn* izomērs, un ir noteikts, ka tas tiks izmantots jaunu zāļu vielu izstrādei. Diemžēl *anti* izomērs, kuram nepiemīt vēlamā aktivitāte, reakcijā rodas divas reizes vairāk. Pētniecības darbā pētīts viens no iespējamajiem problēmas risinājumiem – veikt oksidēšanas stereoselektīvas reducēšanas reakciju virkni, ar kuras palīdzību *anti* diastereomēru var pārvērst par mērķa produktu – *syn* diastereomēru, tā rezultātā lietderīgi izmantojot sintēzes blakusproduktu.

## Mērķis

Pārvērst esošo *anti*-β-aminospirtu par *syn*-β-aminospirtu, lai to turpmāk varētu izmantot zāļu vielu sintēzei. Hipotēze: balstoties uz literatūras datiem, iespējams *anti*-β-aminospirtu pārvērst par *syn*-β-aminospirtu, izmantojot oksidēšanas-diastereo-selektīvas reducēšanas metodi.

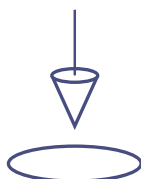
## Uzdevumi

1. Oksidēt *anti*-β-aminospirtu par ketonu.
2. Izstrādāt metodi reducēšanas reakcijas novērošanai ar *HPLC* (*High performance liquid chromatography*) metodi, izmantojot *syn* un *anti*-β-aminospirtu, kā arī iegūtā ketona standartvielas.
3. Veikt ketona reducēšanu ar trīs dažādiem reducētājiem, iegūtos reakcijas produktus analizēt ar *HPLC*.
4. Izvērtēt iegūtos rezultātus un noteikt piemērotāko reducētāju, t. i., to, kas dod augstāku *syn* un *anti*-β-aminospirtu attiecību.



## DARBA METODOLOĢIJA

Šķīdumu pagatavošana, izejvielu sintēze, oksidēšana, kalibrācija, šķīdumu hromatogrāfija, rotācijas ietvaicēšana, reducēšana.



## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Oksidēšanas-reducēšanas reakciju virkne ir piemērota *anti*-β-aminospirta ((S)-((R)-1-benzil-5,5-dimetilpirolidīns-2-il)(3-fluorfenil)metanola) pārvēršanai par *syn*-β-aminospirtu ((R)-((R)-1-benzil-5,5-dimetilpirolidīns-2-il)(3-fluorfenil)metanolu).

Oksidējot *anti*-β-aminospirtu ar Džonsa reaģentu, tika iegūts atbilstošais ketons ar 60 % praktisko iznākumu.

Tika izstrādāta efektīva metode reducēšanas reakcijas novērošanai. Izstrādātā *HPLC* metode ir piemērota reducēšanas reakcijas novērošanai, *syn* un *anti* diastereomēru attiecības noteikšanai.

Izvēlētie reducētāji – NaBH<sub>4</sub>, LiAlH[OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>, LiAlH<sub>4</sub> deva *syn/anti* β-aminospirtu maisījumu, kur *syn*-β-aminospirts bija pārākumā.

Lielāko *syn* un *anti* attiecību uzrādīja LiAlH<sub>4</sub>, reakcijā radās apmēram septiņas reizes vairāk *syn*-β-aminospirta.

**Opse A. S. Conversion of anti- $\beta$ -aminoalcohol to syn- $\beta$ -aminoalcohol for further usage in synthesis of pharmaceuticals.** The basis of the issue lies in flaws in synthesis of a new drug substance. At this moment, a new  $\beta$ -aminoalcohol has been developed, it can be broadly used in medicine, but, because the molecule contains 2 asymmetric

carbon atoms, the produced chemical is a mix of diastereomers. One of the diastereomers is a lot more effective than the other. In organic synthesis several methods are known for changing one diastereomer into another. In the research one of the methods and its efficiency for getting the desired diastereomer was tested.

---

## Atsauces

1. Cellucci, C., Ferorelli, S., Bettoni, G. u. c. (1986). *Synthesis of rigid dopamine congeners: cis and trans 2-(p-methoxyphenyl)-3-methylnorpholine*. Vol. 42 Iss. 7, pp. 2119.
2. Dzenītis, J., Jevharitska, N., Strakovs. A. (2007). *Ārstniecības vielu ķīmija un tehnoloģija*. Rīga: RTU izdevniecība 7 lpp. ISBN 978-9984-32-170-7.
3. Greeves, N., Warren, S., Clayden, J. (2012). *Organic chemistry. Second edition*. New York: Oxford university press Inc. pp. 303–860 ISBN 978-0-19-927029-3.
4. Kigasawa, K., Hiragi, M., Kametani, T. u. c. (1980). *Yakugaku Zasshi*. Vol. 100 Iss. 8, pp. 840.
5. *MDPV to inhibit dopamine and norepinephrine transporters and facilitate intracranial self-stimulation in rats*. Vol. 6 Iss. 5, pp. 11–12.
6. Muller, K., Schugart, J., Horst, V. u. c., (1977). *Journal f. prakt. Chemie* Vol. 315 Iss. 3, pp. 458.
7. Neilands, O. (1977). *Organiskā ķīmija*. Rīga: Zvaigzne. 607.–608. lpp.
8. Okamoto, R., Noguchi, N., Fijimoto, J. u. c. (2017). *Discovery of 3,5-Diphenyl-4-methyl-1,3-oxazolidin-2-ones as Novel, Potent, and Orally available D-5 Desaturase (D5D) Inhibitors*. Journal of Medicinal Chemistry. Vol. 60 Iss. 21, pp. 8978.
9. Partilla, J. S., Kolanos, R. u. c. *Stereoslective actions of methylenedioxypropylamphetamine*.
10. Silverman, R. B. (2004). *The organic chemistry of drug design and drug action. Second edition*. London: Elsevier Inc. pp. 144–146. ISBN-978-0-12-643732-4.
11. Smith, M. B., March, J. (2001). *March's advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms and structure. 5th edition*. New York: John Wiley & sons Inc., pp. 502–1514. ISBN 0-471-58589-0.
12. Gal, J. (2012). *The discovery of stereoselectivity at biological receptors: A Piutti and the taste of the asparagine enantiomers – history and analysis on the 125th anniversary* [online]. US National Library of Medicine National Institutes of Health [accessed 19 January 2018] Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23034823>.
13. Valtneris, A. (1986). *Cilvēka fizioloģija*. Rīga: Zvaigzne. 288 lpp.





# Rebeka Anna Līpiņa

## ARILIDĒNMELDRUMSKĀBJU SINTĒZE UN REAKCIJAS

### Darba zinātniskā vadītāja

*Dr. chem.* Inese Mieriņa

### Atslēgas vārdi:

jēlglicerīns, arilidēnmeldrumskābe, aizvietotās arilidēnmeldrumskābes, aldolā kondensācija.



## IEVADS

Mūsdienās biodīzeļdegvielas izmantošana ir kļuvusi populārāka, tāpēc ir palielinājusies tās ražošanas apjomi. Biodīzeļdegvielu izmanto ne tikai tīrā veidā, biodīzeļdegviela, kas ir izgatavota no rapšu sēkļu eļļas, ir obligātā piedeva dīzeļdegvielai 4,5–5,0 % apmērā no kopējā galaprodukta tilpuma, lai samazinātu fosilās degvielas patēriņu. Biodīzeļdegvielu iegūst, transesterificējot triglicerīdus ar metanolu, rodas arī jēlglicerīns, kas ir galvenais biodīzeļdegvielas rūpniecības blakusprodukts. Pārstrādājot 100 kg augu eļļas, rodas aptuveni 10 kg jēlglicerīna. Rodas šī izmeša pārprodukcija, kas nākotnē, ļoti iespējams, vēl palielināsies. Dažādu piemaisījumu dēļ jēlglicerīna attīrīšanas process ir sarežģīts, bet neattīrītu to nevar izmantot pārtikas, farmācijas vai kosmētikas rūpniecībā. Tāpēc tiek meklēti dažādi lietojumi jēlglicerīnam. Atrodot izdevīgu un efektīvu metodi, biodīzeļdegvielas rūpniecība kļūs ienesīgāka. Arvien vairāk literatūrā tiek apskatīts jēlglicerīna kā šķīdinātāja lietojums organiskajā sintēzē tā fizikāli ķīmisko īpašību dēļ. Arilidēnmeldrumskābju sintēzes reakcija ir viens no piemēriem, kur iepriekš izmantotos šķīdinātājus var aizstāt ar jēlglicerīnu, iegūstot labu galaprodukta iznākumu.

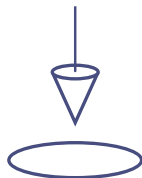
Arilidēnmeldrumskābju sintēze, izmantojot jēlglicerīnu kā šķīdinātāju, ir piemērs, kur jēlglicerīnu var utilizēt, iegūstot arilidēnmeldrumskābes, kas ir noderīgi savienojumi, kuriem ir plašs lietojums to īpašību dēļ. Izstrādājot ērtu di(arilmetil)meldrumskābju sintēzes metodi, šo savienojumu iegūšana kļūtu ekonomiski izdevīgāka.

### Mērķis

Izpētīt jēlglicerīna lietojumu aldolās kondensācijas reakcijās un izpētīt arilidēnmeldrumskābju reakcijas.

## Uzdevumi

1. Optimizēt meldrumskābes un veratraldehīda reakcijas apstākļus.
2. Sintezēt dažādas arilidēnmeldrumskābes optimizētajos apstākļos.
3. Sintezēt di(arilmetil)meldrumskābes.
4. Veikt nepieciešamos mērījumus vielu struktūras pierādīšanu.



---

## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Jēlglicerīnu var izmantot kā šķīdinātāju aldolās kondensācijas reakcijās. Arilidēnmeldrumskābju sintēzes efektivitāte ir atkarīga no dažādiem faktoriem – jēlglicerīna daudzuma, sildīšanas ilguma un izdalīšanas veida. Mainot šos faktoros, tika optimizēti reakcijas apstākļi. Optimizētajos apstākļos var sintezēt dažādas arilidēnmeldrumskābes ar līdzīgiem produkta iznākumiem.

Jēlglicerīnā sintezētās arilidēnmeldrumskābes var izmantot kā izejvielu citām reakcijām.

Izstrādātā metode di(arilmetil)meldrumskābju sintēzei ir ērtāka un ekonomiski izdevīgāka, aizstājot trīs sintēzes posmus ar vienu, bet tā ir selektīva un ir izmantojama dialkilamino grupu saturošām arilidēnmeldrumskābēm un aldehīdiem.

Izmantojot izstrādāto metodi di(arilmetil)meldrumskābju sintēzei, tika sintezēti trīs jauni savienojumi, kas literatūrā iepriekš nav aprakstīti.

### Līpiņa R. A. Synthesis of arylidene Meldrum's acids and their reactions.

The utility opportunities of crude glycerol as a solvent and medium for various organic reactions is an urgent research field, due to its overproduction as a byproduct of biodiesel, which is applied even more as an alternative energy source. The aim of the work was to study glycerol utilization in aldol condensation reactions and to investigate arylidene Meldrum's acid reactions.

Synthesis of arylidene Meldrum's acid

was realized in crude glycerol in aldol condensation conditions, by using Meldrum's acid and veratraldehyde, and results were collected based on the yield of isolated product in order to optimize the reaction conditions. Under optimized conditions, different arylidene Meldrum's acids were synthesized with aldehydes. Previously synthesized arylidene Meldrum's acids were used for diarylmethyl Meldrum's acids synthesis and a new method for the synthesis of these compounds was discovered.

---

## Atsauces

1. Diaz-Alvarez, A. E., Cadierno, V. (2013). *Glycerol: a promising green solvent and reducing agent for metal-catalyzed transfer hydrogenation reactions and nanoparticles formation*.
2. Kovács, A. (2011). *Aspects of refining biodiesel byproduct glycerin*. Budapest.
3. Kerr, B. J., Dozier, W. A., Bregendahl, K. (2007). *Nutritional value of crude glycerin for nonruminants*.
4. Gudriniece, E., Kārklīņa, A. Strakova, I. (1976). *Organisko savienojumu sintēzes metodes*. Rīga: Zvaigzne.
5. Bigi, F., Carloni, S., Ferrari, L., Maggi, R., Mazzacani, A., Sartori, G. (2001). *Clean synthesis in water. Uncatalysed condensation reaction of meldrum's acid and aldehydes*.
6. Leibfarth, F. A., Kang, M., Ham, M., Kim, J., Campos, L. M., Gupta, N., Moon, B., Hawker, C. J. (2010). *A facile route to ketene- functionalized polymers for general materials applications*. Nature Chemistry 2, pp. 207–212.
7. *Physical Properties of Glycerine and Its Solutions* (1963). Glycerine Producers' Association. New York: Glycerine Producers' Association.
8. Strods, Y. A., Tsiekure, V. P., Kampars, V. E., Lielbriedis, I. E., Ya, O. (1978). *Neiland. Reaction of isopropylidene malonate with N-arylidene-1(or 2)-naphthylamines*. Chemistry of Heterocyclic Compounds 44, pp. 113.
9. Khurana, J. M., Vij, K. (2011). *Nickel nanoparticles catalyzed chemoselective Knoevenagel condensation of Meldrum's acid and tandem enol lactonizations via cascade cyclization sequence*. Tetrahedron Letters 52 (28), 3666.
10. Lin, L. K., Hu, C. C., Su, W. C., Liu, Y. L. (2015). *Thermosetting resins with high fractions of free volume and inherently low dielectric constants*. Chem. Commun., 51, 12760.
11. Mieriņa, I., Jure, M. (2016). *Alkylidene and arylidene Meldrum's acids as versatile reagents for the synthesis of heterocycles*. Heterocycl Comp 52: 7-9. 20.
12. Noteikumi par benzīna un dīzeļdegvielas atbilstības novērtēšanu (2000). Ministru kabineta noteikumi Nr. 332 [skatīts 2017. gada 16. februārī]. Pieejams: <https://likumi.lv/doc.php?id=11217>.
13. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=753 (2017). National Center for Biotechnology Information [accessed 16 january 2017]. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/753>.
14. Valerio, O., Horvath, T., Pond, C., Misra, M., Mohanty, A. (2015). *Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters*.
15. Ghosh, S., Das, J., Chattopadhyay, S. (2011). *A novel light induced Knoevenagel condensation of Meldrum's acid with aromatic aldehydes in aqueous ethanol*. Tetrahedron Letters 52 (22), 2869.
16. *Glycerin Purification* (2013) [online]. SRS International [accessed 15 february 2017]. Available at: <http://www.srsbiodiesel.com/technologies/glycerin-purification/>.

17. *The Soap and Detergent Association. Glycerine and Oleochemical Division* (1990). Glycerine: an overview. The Soap and Detergent Association.
18. Shing, T. K. M., Li, L. H., Narkunan, K. Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, Hong Kong. 1997. Mitsunobu C- Alkylation of Meldrum's Acids. Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, Hong Kong. *J. Org. Chem.* 62(6), pp. 1617–1622.
19. Monthly Biodiesel Production Report (2016). U. S. Department of Energy.
20. Isahak, W. N. R. W., Ramli, Z. A. C. J., Jahim, M., Yarmo, M. A. (2014). *Recovery and purification of crude glycerol from vegetable oil transesterification: a review*. Taylor & Francis.
21. Le, W. J. Lu, H. F., Zhou, J. T., Cheng, H. L., Gao, Y. H. (2013). *Synthesis of a new urea derivative: a dual-functional organocatalyst for Knoevenagel condensation in water*. *Tetrahedron Letters* 54 (39), 5370.



# Edvards Miķelis Mežciems

## ALLĒNU SINTĒZE UN JAUNU LIETOJUMU IZPĒTE

### Darba zinātniskā vadītāja

*Mg. chem.* Laura Fjodorova

### Atslēgas vārdi:

allēnu sintēze; allēnu izmantošana;  
heterociklu sintēze; 2-piridonu sintēze.



## IEVADS

Par allēniem sauc alkēnus ar divām kumulētām dubultsaitēm. Allēni ir daudz reaģētspējīgāki par parastajiem alkēniem. Augstās aktivitātes dēļ šiem savienojumiem ir plašas izmantošanas iespējas organiskajā sintēzē.

Viena no vairākām allēnu izmantošanas iespējām ir heterociklisku savienojumu sintēzē, tādu kā pirolu, piridonu, furānu un oksetānu. Šie heterocikli bieži ir sastopami bioloģiski aktīvās dabas vielās un farmaceitiskos preparātos.

Farmācijā metodes minēto heterociklu sintēzei ir augsti pieprasītas. Allēnu zemās stabilitātes un zemās viršanas temperatūras dēļ to sintēze ir apgrūtināta. Allēnu zemās stabilitātes dēļ (jo tie iestājas ķīmiskajā līdzsvarā ar metilacetilēnu) daudz izdevīgāk izmantot pašsintezētus allēnus. Pēdējo gadu laikā ir parādījušās vairākas jaunas metodes allēnu sintēzei.

### Mērķis

Apskatīt galvenās allēnu sintēzes metodes un iegūto allēnu izmantošanas iespējas heterociklisku savienojumu sintēzē.

### Uzdevumi

1. Apkopot literatūrā aprakstītās metodes allēnu iegūšanai un to izmantošanas iespējām heterociklisku savienojumu sintēzei.
2. Izmantot apzinātās metodes allēnu sintēzē un salīdzināt to priekšrocības/trūkumus.
3. Izpētīt potenciālās allēnu izmantošanas iespējas 2-piridonu sintēzei.



## DARBA METODOLOĢIJA

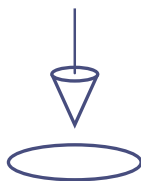
Kolonnas hromatogrāfija. Kolonnas hromatogrāfiju izmanto, lai atdalītu vienu vielu no vielu maisījuma. Hromatogrāfija notiek horizontāli stiklā kolonnā, kas ir piepildīta ar kustīgo fāzi – eluentu un nekustīgo – adsorbentu.

Lai uzsāktu kolonnas hromatogrāfiju, vielu uzliek uz stacionārās fāzes un atkārtoti skalo ar eluentu no augšas uz leju. Savienojumi dažādi adsorbējas stacionārajā fāzē un tiek atdalīti cits no cita brīdī, kad tie pārvietojas ar dažādiem ātrumiem caur kolonnu ar eluentu. Hromatogrāfijas laikā eluents tiek sadalīts pa frakcijām. Frakcijas saturu pārbauda ar plānslāņu hromatogrāfijas palīdzību (skat. Plānslāņu hromatogrāfija). Visas frakcijas, kas satur produktu, apvieno un ietvaicē.

Plānslāņu hromatogrāfija (PSH). Plānslāņa hromatogrāfiju var lietot, lai identificētu savienojumus konkrētajā maisījumā. Parasti plānslāņa hromatogrāfiju izmanto, lai kontrolētu reakcijas gaitu un vizuāli novērtētu produkta tīrību. Metodes darbības princips ir līdzīgs kolonnas hromatogrāfijai. Hromatogrāfija tiek veikta uz metāla plāksnes, kuras vienu pusi sedz adsorbenta kārtā. Stacionārā fāze ir adsorbents, kustīgā fāze – eluents. Eluents pārvietojas uz augšu kapilāro spēku dēļ.

Plānslāņa hromatogrāfiju veic noteiktā secībā. Sākumā ar kapilāru ņem mazu daudzumu atšķaidīta testējamā parauga un vāji pieskaras plāksnes virsmai tā, lai paliek mazs vielas punkts. Plāksni ieliek speciāla stikla traukā ar vāciņu, kurā ir ielieti neliels daudzums eluenta. Gaida, līdz eluents uzkāpj augšā pa plāksni, līdz paliek ~1 cm. Plāksni izņem no trauka, un ļauj eluentam izžūt. Ja savienojums satur dubultas saites, plāksni apskata ultravioletā gaismā (254 nm un 265 nm viļņu garumā), ja savienojumā ir oksidēties spējīgas funkcionālas grupas, plāksni vizualizē  $\text{KMnO}_4$  šķīdumā. Kodolu magnetiskās rezonanses (KMR) spektroskopija. Kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija ir viena no nozīmīgākajām metodēm ķīmisko savienojumu molekulu uzbūves pētīšanai, ar tās palīdzību var tikt pie nezināmas vielas struktūras. KMR spektroskopijas metode «redz» atomu kodolus, turklāt vienā eksperimentā parasti tikai viena veida kodolus ( $^1\text{H}$  spektri,  $^{13}\text{C}$  spektri). Lai atomu kodolu varētu novērot KMR eksperimentā, tam jābūt magnētiski aktīvam. KMR eksperimentā viena veida atomu kodoliem molekulā pievada elektromagnētisko starojumu, kas savukārt absorbē daļu pievadītā starojuma un pāriet augstākā enerģijas stāvoklī. KMR spektrā izmēra absorbcijas lielumu katram kodolam molekulā. No šīs informācijas izriet secinājumi par atomu savstarpējo novietojumu un ķīmiskākajām saitēm, tas palīdz noteikt pētāmās vielas molekulu ķīmisku struktūru. KMR spektroskopijā absorbcijas joslas sauc par signāliem. Signālu vietu nosaka ķīmiskā nobīde, to mērvienības ir ppm.  $^1\text{H}$  spektrā signāla integrālā intensitāte (signāla joslas laukums) ir proporcionāla protonu skaitam, kas dod šo signālu. Organiskajā ķīmijā visbiežāk izmanto  $^1\text{H}$  un  $^{13}\text{C}$  spektroskopiju, bet ir arī sastopama arī  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  un  $^{31}\text{P}$  spektroskopija.

Uzņemot KMR spektroskopiju, analizējamais paraugs ir jāizšķīdina šķīdinātājā, kurā protonu  $^1\text{H}$  kodoli ir aizstāti ar deiterija  $^2\text{D}$  atomiem. Bieži izmantotie šķīdinātāji –  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$ .



## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

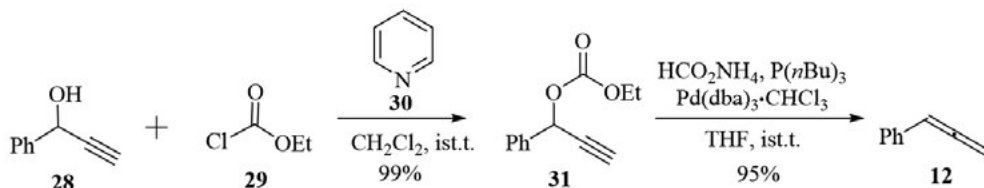
Darbā izpētītas metodes allēnu iegūšanai un izmantošanai. Allēnu sintēze tika veikta saskaņā ar literatūras apskatā minētajām metodēm:

- 1) allēnu sintēze no skābes hlorīdiem un fosfora ilīdiem;
- 2) allēnu sintēze no alkīnu atvasinājumiem, izmantojot Pd(O) katalizatoru.

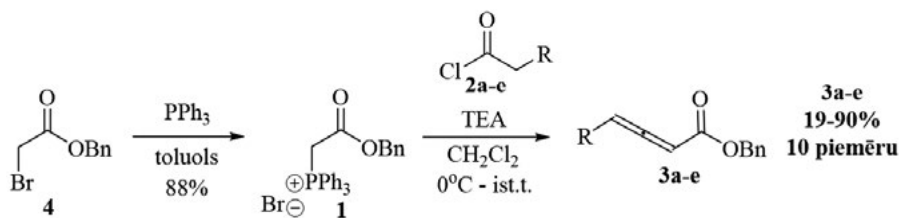
Iegūtie allēni tika izmantoti 2-piridonu sintēzei. 2-Piridonu sintēze no allēniem un heksametildisilazāna Luisa skābes klātbūtnē nav literatūrā iepriekš aprakstīta.

Balstoties uz literatūras apskatā apkopoto informāciju par allēnu iegūšanas iespējām un institūtā pieejamiem reaģentiem, allēnu sintēzei tika izvēlētas divas metodes. Pēc pirmās metodes allēns **12** tika sintezēts no alkīna **28**, izmantojot Pd(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> katalizatoru, HCO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub> kā reducētāju un P(*n*Bu)<sub>3</sub> ligandu (1. attēls). Reakcija tika veikta tetrahidrofurāna (THF) šķīdumā istabas temperatūrā, un 1-fenilpropa-1,2-diēns **12** veidojās ar izcilu iznākumu (95 %). Karbonāts **31** tika iegūts no komerciāli pieejamā prop-2-īn-1-ola **28** acilēšanas reakcijā ar etilhlorformiātu **29** piridīna bāzes (**30**) klātbūtnē ar izcilu iznākumu (99 %).

Tomēr iepriekš aprakstītajai metodei ir ievērojams trūkums – dārgā palādijs katalizatora izmantošana. Tāpēc tika izlemts aizstāt šo metodi ar efektīvu un ērtu alternatīvu metodi, izmantojot Wittig reaģentu (2. attēls). Allēni **4a-e** tika iegūti no fosfora ilīda **2** un skābes hlorīdiem **3a-e**. Allēni **4b-e** veidojās ar augstiem iznākumiem – no 73 % līdz pat 93 %. (1. tabula). Vienīgais izņēmums ir neaizvietotais allēns **4a**, kas veidojās ar 24 % iznākumu. Šis savienojums **4a** ir ar zemu viršanas temperatūru un nestabils, tas varēja daļēji sadalīties reakcijas maisījumā, un tā izdalīšana bija apgrūtināta. Tika uzlabots iznākums produktiem **4a** un **b**. Publikācijā aprakstītajā procedūrā reakcijas maisījums pēc ietvaicēšanas papildus tiek suspendēts petrolēterī, filtrēts, lai atdalītu piemaisījumus, tad ietvaicēts un uzņemts uz kolonnas. Tika novērots, ka daži allēni **4a-e** ierobežoti šķīst petrolēterī, tāpēc tika izlemts uzreiz adsorbēt reakcijas maisījumu uz silikagēla un piemaisījumus atdalīt uz kolonnas, kas ļāva uzlabot iznākumu no 19 % līdz 24 % un no 45 % līdz 73 % attiecīgi allēniem **4a** un **b**. Fosfora ilīda prekursors **2** tika iegūts no benzil-2-bromacetāta **1** un PPh<sub>3</sub> toluola šķīdumā istabas temperatūrā ar labu iznākumu (88 %).



1. attēls. 1-Fenilpropa-1,2-diēna (**12**) sintēze.



**2. attēls.** Aizvietotu allēnu **3a-e** sintēze no Wittig reaģenta **1**.

Tika noskaidrots, ka allēna **4a** reakcijā ar  $(\text{TMS})_2\text{NH}$ , pivaloīlskābes un  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  klātbūtnē veidojas 2-piridons **32a** ar vidēju iznākumu – 62 % (3. attēls). Reakcijā iespējams veidoties diviem reģioizomēriem: 4,6-dimetil-2-piridonam **32a** un 4,5-dimetil-2-piridonam **32b**. Tika novērota tikai viena reģioizomēra veidošanās – **32a**, kura struktūra tika pierādīta ar  $^1\text{H}$  KMR,  $^{13}\text{C}$  KMR spektriem un AEŠH masspektriem. Optimizējot reakcijas apstākļus, tika novērots, ka reakcija notiek arī bez PivOH piedevas.  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  šajā reakcijā kalpo kā Luisa skābe, tāpēc tika izmēģinātas arī citas Luisa un Brensteda skābes. Tika novērots, ka reakcija nenotiek, izmantojot tādas skābes kā  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$ ,  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ , p-Toluolsulfonskābe,  $\text{FeCl}_3$ , TMSOTf (Trimetilsililtriflāts), triflouretiķskābes un  $\text{AlCl}_3$  klātbūtnē tika katalizēta produkta veidošanās. Izmantojot  $\text{AlCl}_3$  kā Luisa skābi, tika iegūti augstāki iznākumi. Reakcijas šķīdinātājam ir liela ietekme, tika novērots, ka produkts neveidojās vai veidojās daudz lēnāk, kā šķīdinātāju izmantojot THF, dihloretānu vai toluolu. Tika noskaidrots, ka, kā šķīdinātāju izmantojot MeCN, reakcijā veidojās mazāk blakusproduktu, salīdzinot ar triflouretanols (TFE) šķīdinātāju.

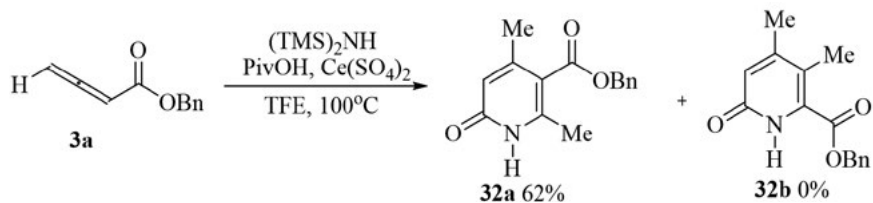
**1. tabula**

Reakcijā izmantotie substrāti **3a-e**,  
aizvietotāji **R** un produktu **4a-e** iznākumi

Nr.	<b>R(2a-e)</b>	<b>Iznākums, % (3a-e)</b>
1	H ( <b>2a</b> )	19 ( <b>3a</b> )
2		24* ( <b>3a</b> )
3	Ph ( <b>2b</b> )	45 ( <b>3b</b> )
4		73* ( <b>3b</b> )
5	Et ( <b>2c</b> )	93 ( <b>3c</b> )
6	<i>n</i> -Hex ( <b>2d</b> )	78 ( <b>3d</b> )
7	$(\text{CH}_2)_2\text{COOMe}$ ( <b>2e</b> )	90 ( <b>3e</b> )

\* reakcija tika veikta uzlabotos reakcijas apstākļos.

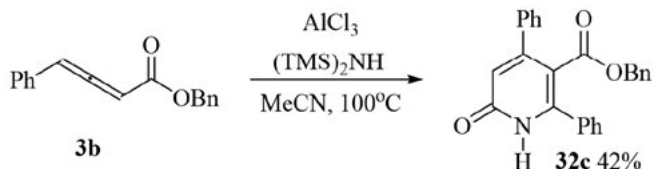




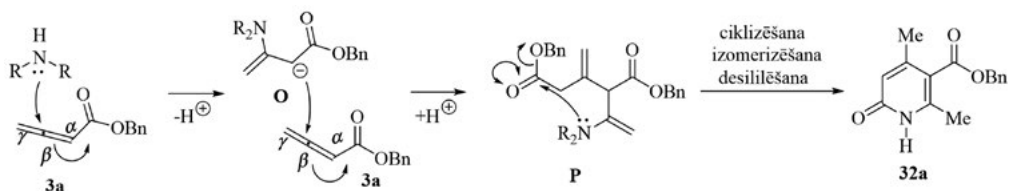
**3. attēls.** 2-Piridona **32a** sintēze no allēniem **3a** un  $(\text{TMS})_2\text{NH}$ .

Fenilaizvietotu 2-piridons **32c** tika sintezēts, izmantojot optimizētus apstākļus:  $\text{AlCl}_3$  (30 mol%) kā Luisa skābi un MeCN kā šķīdinātāju (4. attēls). 2-Piridons **32c** veidojās ar zemāku iznākumu, salīdzinot ar 2-piridonu **32a**. To var skaidrot ar fenilaizvietotāja lielo telpisko izmēru, kas traucē allēna **3b** ciklizēšanās reakciju. Lai neapšaubāmi pierādītu savienojuma **32c** struktūru, tika izaudzēti **32a** kristāli un uzņemta rentgenstruktūras analīze (skat. 1., 2., 3. pielikumu).

Reakcijas mehānisms nav pētīts, bet, balstoties uz allēnu īpašībām un literatūrā zināmajiem mehānismiem heterociklisku savienojumu iegūšanai no allēniem, autors piedāvā iespējamo mehānismu 2-piridonu **32** iegūšanai no allēniem **3** (5. attēls). Pirmā stadija ir *Michael* pievienošanās reakcija,  $(\text{TMS})_2\text{NH}$  slāpekļa atoma nedalītajam elektronu pārim uzbrūkot allēna **3a** elektrofilajam oglekļa atomam *b* pozīcijā, kas ir konjugēts ar elektronakceptoru karboksilgrupu, veidojot aduktu **O**. Pievienošanās produkts **O** var tālāk līdzīgā veidā reaģēt ar otru allēna **3a** ekvivalentu, veidojot pievienošanās produktu **P**, kas pēc sekojošas ciklizēšanās un izomerizēšanās veido produktu **32a**.  $(\text{TMS})_2\text{NH}$  var kalpot kā amonjaka avots, jo Luisa skābes klātbūtnē tas var desililēties.



**4. attēls.** 2-Piridona **32c** sintēze no allēna **3b** un  $(\text{TMS})_2\text{NH}$ .



**5. attēls.** Iespējamais 2-piridonu **32a** iegūšanas mehānisms.

## Mežciems E. M. Allene synthesis and new synthetic developments.

Over the course of the scientific work seven allenes were synthesised. 2 of which were previously unknown. This work reports a previously unknown method of 2-pyridone synthesis via allene cyclization with an amine (in our case, bis (trimethylsilyl)amine was used) in combination with a Lewis acid catalyst. This work's literature review contains

a summary of the most well-known methods of allene synthesis and methods of allene usage in the synthesis of heterocyclic compounds. The information regarding the summary was procured from data bases, including Science Direct and Scifinder. The methods used during the experimental section of this work have been described. These methods include chromatography, extraction and NMR spectroscopy.

---

## Atsauces

1. Arba, M. E., Dibrell, S. E., Crouch, I. T., Frantz, D. E. (2017). *Org. Lett.* 19, 5446.
2. Collie, J. N., (1897). *J. Chem. Soc., Trans.* 71, 299–311.
3. Cottier, L., Descotees, G. (1991). *Trends heterocycl. Chem.* 2, 233–248.
4. Danishefsky, S., Etheredge, S., Volkman, R., Egger, J. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* 93 (21), 5575–5576.
5. Dollinger, L. M., Howell, A. R. A. (1988). *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 8 (8), 977–978.
6. Haung, C. W., Shnmugasundaram, M., Chang, H. M., Cheng, C. H. (2003). *Tetrahedron*, 59, 3635–3641.
7. Hossain, M., Ye, F., Zhang, Y., Wang, J. (2013). *J. Org. Chem.* 78 (3), 1236–1241.
8. Yoshida, M., Okada, T., Shishido, K. (2007) *Tetrahedron*, 63, 6996.
9. Jansons, E. (1993). *Analītiskās ķīmijas teorētiskie pamati*. Rīga: Rota.
10. Kiefer, J. H., Mudipalli, P. S., Sidhu, S. S., Kern, R. D.; Jursic, B. S.; Xie, K.; Chen, H. (1997). *J. Phys. Chem. A.* 101 (22), 4057–4071.
11. Lambert, T. H.; MacMillan, D. W. C. (2002). *J. Am. Chem. Soc.* 124, 13646.
12. Lang, R. W., Hasen, H. (1984). *J. Org. Synth.* 62, 202.
13. Li, H. L., Wang, Y., Sun, P. P., Luo, X., Shen, Z., Deng, W. P. (2016). *Chem. Eur. J.*, 22 (27), 9348–9355.
14. Lopez, S. S., Jaworski, A. A., Scheidt, K. A. J. (2018). *Org. Chem.* 83 (23), 14937–14645.
15. Nilson, M. G., Funk, R. L. J. (2007). *Am. Chem. Soc.*, 133 (32), 1906–1907.
16. Selig, P., Raven, W. (2014). *Org. Lett.* 16 (19), 5192–5195. X<sup>1</sup>.
17. Stepan, A. F., Karki, K., McDonals, W. S., Dorff, P. H., Dutra, J. K., DiRico, K. J., Won, A., Subramanyam, C., Efremoc, I. V., O'Donnell, C. J., Nolan, C. E., Becker, S. L., Pustilnik, L. R., Sneed, B., Sun, H., Lu, T., Robshaw, A. E., Riddell, D., O'Sullivan, T. J., Sibley, E., Capetta, S., Atchison, K., Hallgren, A. J., Miller, E., Wood, A., Obach, R. S. (2011). *J. Med. Chem.* 54 (22), 7772–7783.
18. Trost, B. M., Pinkerton, A. B., Seidel, M. (2001). *J. Am. Chem. Soc.* 123 (50), 12466–12476.
19. Tsuji, J., Sugiura, T., Minami, I. (1987). *Synthesis.* 7, 603–606.
20. Valters, R. (2008). *Kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija*. Rīga: RTU.
21. Valters, R. (2007). *Organiskā ķīmija (pamatkurss)*. Rīga: RTU izdevniecība. 187 lpp.

22. Wang, W., Jiang, C. M., Li, H. L., He, F. S., Luo, X., Deng, W. P. (2016). *J. Org. Chem.* 81 (18), 8653–8658.
23. Wuitschik, G., Rogers-Evans, M., Muller, K., Fischer, H., Wagner, B., Schuler, F., Polonchuk, L., Carreira, E. M. (2006). *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 7736–7739.
24. Xiao, Q., Xia, Y., Li, H., Zhang, Y., Wang, J (2010). *Angewandte*, 5 (50), 1114–1117.
25. Zhu, X. F., Henry, C. E., Wang, J., Dudding, T. (2005). *Org. Lett.*, 7 (7), 1387.
26. Zubrick, J. W. (1988). *The Organic chem lab Survival Manual*. John Wiley & Sons.

# Kārlis Rimaševskis



## LIPOFĪLO ARILMETILMELDRUMSKĀBJU ANTIOKSIDANTU SINTĒZE NO AUGU EĻĻĀM

### Darba zinātniskā vadītāja

*Dr. chem.* Inese Mieriņa

### Atslēgas vārdi:

arilmetilmeldrumskābes, antioksidanti, augu eļļas, taukskābes, lipofils



## IEVADS

Lai novērstu brīvo radikāļu izraisītu kvalitātes samazināšanos, tādiem produktiem kā pārtika, kosmētika, gumija, eļļa, biodegviela u. c. tiek pievienoti antioksidanti. Arilmetilmeldrumskābes **1** ir vielu klase, kuru antioksidantu īpašības atklātas salīdzinoši nesen. Šie savienojumi efektīvi deaktivē radikāļus gan polārā, gan nepolārā vidē, tomēr klases aktīvāko pārstāvju šķīdība taukskābju esteros var būt ierobežota, tādēļ tos nepieciešams padarīt lipofīlus. To var veikt, to molekulas ķīmiski saistot ar garām alkilķēdēm, kas izdalītas no dažādas kvalitātes taukskābju avotiem, piešķirot tiem papildu ekonomisko labumu.

### Mērķis

Pierādīt, ka arilmetilmeldrumskābju antioksidantus ir iespējams ķīmiski saistīt ar no dažādas kvalitātes taukskābju avotiem izdalītām alkilķēdēm.

### Uzdevumi

1. Sintezēt mērķsavienojumus, izmantojot augstas kvalitātes linsēklu eļļu.
2. Noteikt mērķsavienojumu antiradikāļu aktivitāti.
3. Veikt taukskābju avotu analīzi.
4. Sintezēt izejvielas antioksidantiem, izmantojot zemas kvalitātes taukskābju avotus.



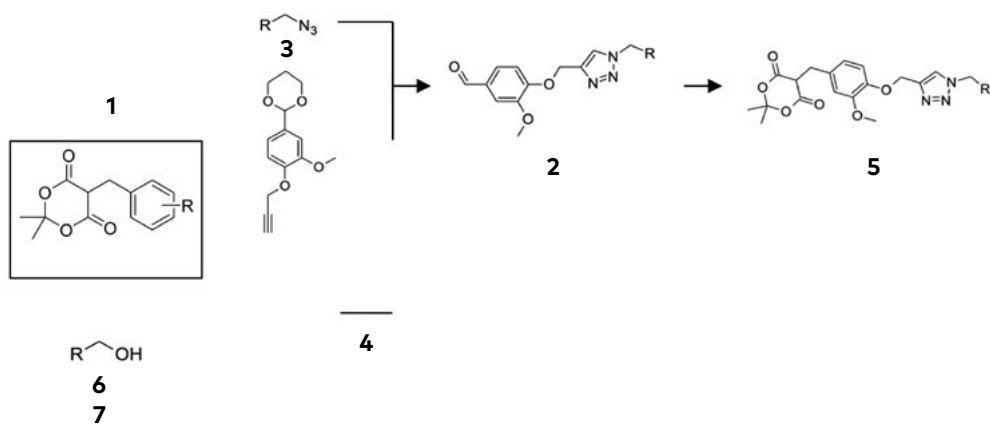
## DARBA METODOLOĢIJA

Lai pierādītu, ka arilmetilmeldrumskābes iespējams ķīmiski saistīt ar garām alkilķēdēm, vara katalizētā 1,3-dipolārā ciklopievienošanās reakcijā tika sintezēts aldehīds **2**, izmantojot taukskābju azīdus **3** un alkīnu **4**. Aldehīds tika izmantots Knēvenāgeļa kondensācijā un reducēts, iegūstot mērķsavienojumus **5** (skat. 1. att.).

Lai pierādītu, ka savienojumus iespējams sintezēt, izmantojot zemas kvalitātes taukskābju avotus, no pārtikas gatavošanā lietotas eļļas tika sintezēti spirti **6**, no jēlglicerīna izdalītām taukskābēm – spirti **7**.

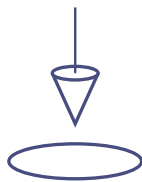
Savienojumu struktūras tika pierādītas, izmantojot  $^1\text{H}$  un  $^{13}\text{C}$  KMR spektrus, savienojumi tika attīrīti, tos pārkristalizējot vai izmantojot hromatogrāfijas kolonnu. Tika veikta augu eļļu analīze – noteikti skābes un joda skaitļi, taukskābju sastāvs. Lai pierādītu, ka arilmetilmeldrumskābju šķīdība nepolārā vidē uzlabojas, to molekulas ķīmiski saistot ar alkilķēdēm, savienojumi **5** tika šķīdināti toluolā.

Lai noteiktu mērķsavienojumu **5** antiradikāļu aktivitāti, tika veikts DPPH un GO tests. Savienojumu DPPH inhibīcija ir 82 %,  $\text{IC}_{50}$  ir 34  $\mu\text{M}$ . Savienojumu GO inhibīcija ir 28 %,  $\text{IC}_{50}$  ir 450  $\mu\text{M}$ .



Savienojumi **3** iegūti no linsēklu eļļas, savienojumi **6** iegūti no pārtikas gatavošanā lietotas eļļas, savienojumi **7** iegūti no taukskābēm, kas izdalītas no jēlglicerīna.

**1. attēls.** Savienojumu sintēzes shēma.



---

## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Pētījuma rezultātā, adaptējot iepriekš izstrādātu metodi, tika sintezētas garas alkilķēdes saturošas arilmetilmeldrumskābes vai to izejvielas, pie tam produktiem, kas tiek iegūti, izmantojot zemas kvalitātes taukskābju avotus, nav nepieciešams veikt dārgu papildu attīrīšanu. Izmantojot zemas kvalitātes taukskābju avotus, ne tikai tiek samazināts atkritumvielu daudzums, bet tām arī tiek piešķirts papildu ekonomiskais labums. Arilmetilmeldrumskābju šķīdība nepolārā šķīdinātājā toluolā ievērojami uzlabojas, to molekulas ķīmiski saistot ar alkilķēdēm, un šo savienojumu antiradikāļu aktivitāte ir ievērojami augstāka nekā komerciāli plaši lietotā sintētiskā antioksidanta BHT, līdzvērtīga vai augstāka citām aizvietotām arilmetilmeldrumskābēm un ne daudz zemāka nekā dabīgo antioksidantu C vitamīna un  $\alpha$ -tokoferola.

### **Rimaševskis K. Synthesis of lipophilic arylmethyl Meldrum's acid antioxidants from vegetable oils.**

Antioxidants are added to products in order to reduce quality deterioration caused by free radicals. Arylmethyl Meldrum's acids are type of compounds, that demonstrate strong antioxidant properties, potentially allowing them to be widely used in multiple industries. Since the solubility in lipids of the most active arylmethyl Meldrum's acids is limited, they are required to be made lipophilic. It can be achieved by bonding their molecules with long alkyl chains, derived

from plant oils. To prove, that arylmethyl Meldrum's acids can be bonded with long alkyl chains, the antioxidants were synthesized with alkyl chains obtained from high-quality linseed oil and afterwards the first steps of synthesis were done, using fatty acids obtained from low-quality fatty acid sources such as fatty acid fraction of crude glycerol and oil used in cooking. Usage of low-quality oils is economically useful, as it allows to reduce the amount of waste products and lower production costs in comparison with usage of high-quality oils.

---

### Atsauces

1. Mieraņa, I., Jure, M., Zēberga, S., Zicāne, D., Tetere, Z., Rāviņa, I. (2014). *5-monoaizvietotu 2-mono- vai 2,2-diaizvietotu 1,3-dioksān-4,6-dionu savienojumi kā antiradikāļu aģenti un antioksidanti*. Patents LV 14895, 20.11.2014.
2. Skrastiņa, D. Z. (2018). *Arilmetilmeldrumskābju taukskābju konjugātu ar 1,2,3-triazola tiltiņu sintēze*. *Bakalaura darbs*. RTU: Rīga.



# Reinis Rozenbahs

## SILĪCIJA DIOKSĪDA NANODAĻIŅU IZMANTOŠANA ĻAUNDABĪGU AUDZĒJU ĀRSTĒJOŠU MEDIKAMENTU SINTĒZĒ

### Darba zinātniskā vadītāja

*Mg. sc. biol.* Dace Bērtule

### Atslēgas vārdi:

nanotehnoloģijas, medicīna, ļaundabīgu audzēju ārstēšana.



## IEVADS

Ļaundabīgs audzējs jeb vēzis ir viens no visizplatītākajiem nāves cēloņiem pasaulē. Amerikas Savienotajās Valstīs 2017. gadā tas izraisījis 609 000 nāves gadījumu, Latvijā tas ir otrais lielākais cilvēku nāves cēlonis pēc akūtām sirds saslimšanām. 2015. gadā Latvijā saslimstību ar ļaundabīgu audzēju konstatēja 74 647 personām. Katru gadu šis skaits turpina pieaugt, jo arvien biežāk šī saslimšana tiek konstatēta pacientiem agrīnajās audzēja attīstības stadijās jeb 1. un 2. stadijā, no kurām pastāv vislielākā iespējamība atveseļoties. Tādējādi arvien aktuālāka kļūst nepieciešamība pēc ātras un efektīvas ļaundabīgas audzēja šūnu likvidācijas. Strauji progresējot pretvēža ārstēšanas metodēm un ar to saistītiem pētījumiem, ir izdevies atklāt faktu, ka cilvēka imūnsistēma var būt spējīga likvidēt vēža šūnas, ja vien tā šīs šūnas ir spējīga atpazīt. Šādu faktoru spētu nodrošināt vairākas siltumšoka olbaltumvielu grupas, ja tās tiktu injicētas cilvēka ķermenī, taču komplikētās struktūras dēļ šīs organiskās vielas ir pakļautas ārējās vides ietekmei un viegli var tikt denaturētas, it īpaši – temperatūras ietekmē. Šādas iespējas piedāvā jaunākās paaudzes nanotehnoloģijas, kuru izpēte ir uzsākta vēl tikai nesen. Šī zinātniskās pētniecības darba galvenais mērķis ir izstrādāt ķīmisku vielu savienojumu, kas būtu spējīgs piesaistīt un aizsargāt olbaltumvielu struktūras un apturēt vai palēnināt to denaturāciju.

### Mērķis

Izmantojot pieejamos resursus, izpētīt šābrīža zināmo informāciju par nanodaļiņām.

## Uzdevumi

1. Noteikt, kuras konkrētās ķīmiskās vielas nanodaļiņas varētu tikt izmantotas pretvēža terapijas medikamentu sintēzē un kā tās ietekmē cilvēka organismu.
1. Izpētīt siltumšoka olbaltumvielu funkcijas cilvēka ķermeņa šūnās.
2. Eksperimentāli noteikt konkrētās vielas nanodaļiņu spēju piesaistīt olbaltumvielas.
3. Eksperimentāli pārbaudīt, vai olbaltumvielas, kas ir piesaistītas nanodaļiņām, ir noturīgākas pret ārējās vides degradāciju veidojošajiem faktoriem.



## DARBA METODOLOĢIJA

Bufēršķīduma sagatavošana. Lai sagatavotu nanodaļiņu un olbaltumvielu maisījuma paraugus, parastas ūdens vietā tiek izmantots buferšķīdums, tādējādi simulējot cilvēka organisma iekšējo vidi. Lai sagatavotu buferšķīdumu, tiek izmantoti attiecīgie darba priekšmeti un vielas:

- gumijas cimdi;
- fosfāta bufera tablete (*Fisher Chemical B/4765/77*);
- vārglāze (ietilpība: 200 mL);
- stikla nūjiņa;
- strūklene, kas uzpildīta ar destilētu ūdeni.

Darba veikšanas gaitā drošības nolūkos tiek lietoti gumijas cimdi. Ūdens daudzums, kas jāpievieno, lai radītu buferšķīdumu, dažādiem ražotājiem var atšķirties; to parasti norāda uz etiķetes vai iepakojuma. Šajā gadījumā tiek izmantoti 100 mililitri destilēta ūdens. Nav ieteicams izmantot dejonizētu ūdeni, jo dažādu metāla jonu klātbūtne arī stimulē cilvēka organisma iekšējo vidi. Izmantojot strūklēni, vārglāzi uzpilda ar destilētu ūdeni līdz 100 mL atzīmei tā, lai šķīduma meniska apakšējā daļa atbilstu atzīmētajai vietai uz vārglāzes. No iepakojuma ar rokām izņem vienu bufera šķīduma tableti, pēc tam to ievieto vārglāzē. Izmantojot stikla nūjiņu, šķīdumu maisa tik ilgi, līdz buferšķīduma tablete izšķīst ūdenī.

### Nanodaļiņu un HSP70 maisījuma paraugu sagatavošana

Lai pārbaudītu izvirzīto pētniecības darba hipotēzi, ir nepieciešams pagatavot silīcija dioksīda nanodaļiņu un HSP70 maisījumu. Lai pārbaudītu to, kā ķīmiski šie paraugi izmainās laika ietekmē dažādās temperatūrās, tiek sagatavoti divi šādu maisījumu paraugi, kā arī divi paraugi, kas satur tikai HSP70, tādējādi radot iespēju pārlliecināties par hipotēzes patiesumu. Silīcija nanodaļiņas tiek izmantotas to vieglās pieejamības un cenas dēļ. Lai sagatavotu visus paraugus, tiek izmantoti šādi darba priekšmeti un vielas:

- četri ependorfi;
- četras kivetes, kuru ietilpība ir 700 mikrolitri;
- mehāniskā pipete (*Finnpipette™ F2 Variable Volume Single-Channel Pipettes*);



- mehāniskās pipetes uzmavas;
- HSP70 olbaltumviela (*Recombinant human Hsp70 protein (ab78434) by ab-com*);
- silīcija dioksīda nanopulveris (ražotājs «Aldrich», saturācija: 99,5 %, izmērs: 10–20 nm);
- elektroniskie svāri ar precizitāti līdz 0,1 miligramam;
- metāla karotīte;
- elektroniskais termometrs ar precizitāti līdz 0,1 grādam pēc Celsija skalas;
- elektriskais sildītājs;
- ultraskaņas vanna;
- vārglāze, kuras ietilpība ir 500 mL.

Uz darba virsmas novieto silīcija dioksīda nanopulvera burku, elektroniskos svarus, mazu papīra lapas gabalu, divus epindorfus, kas ievietotas putuplasta turētājā. Svarus pieslēdz strāvas avotam, atver stikla konteīnera durvis, novieto uz tiem papīra lapu tā, lai tā ietilptu sveramās virsmas robežās, nospiež pogu «tare». Atskrūvē nanopūderi saturošo burku, un, izmantojot metāla karotīti, precīzi nosver 1 mg nanopūdera. Svēršanas laikā svaru durvīm jābūt aizvērtām. Visu masu ieber epindorfā. Šo procesu atkārtoti vēlreiz, izmantojot jaunu epindorfu. Uz galda novieto mehānisko pipeti un kasti ar tās uzmavām. Noregulē mehāniskās pipetes ietilpību precīzi uz 1000 mikrolitriem jeb vienu mililitru. Mehāniskās pipetes uzgalim virsū uzmauc uzmavu, kas nedrīkst pieskarties nekam citam, kā vienīgi buferšķīdumam, tādējādi saglabājot vides sterilitāti. No vārglāzes, kas satur buferšķīdumu, katrā epindorfā pārlej 1 mL buferšķīduma, pēc tam katrā ieļej vēl 0,5 mL buferšķīduma, pārregulējot pipetes ietilpību uz 500 mikrolitriem. Abus epindorfus ar speciālu uzmavu aiztaisa ciet. Ultraskaņas vannas sagatavošanai 500 mL ietilpīgā vārglāzē iepilda krāna ūdeni. Pie vannas metāla sieta ar diviem savilcējiem atsevišķi piestiprina abus epindorfus, kas satur nanopūdera šķīdumu. No jaunas vārglāzes vannā ieļej ūdeni līdz paredzētajai atzīmei, ieslēdz ultraskaņas vannu un uzstāda tās darbības laiku uz 10 minūtēm. Rezultātā tiek garantēta pilnīga nanodaļiņu izšķīšana šķīdumā. Lai nodrošinātu visa iepakojumā esošā HSP70 izšķīdināšanu buferšķīdumā, tas tiek liets tieši stikla konteīnerā. Uz galda novieto mehānisko pipeti un kasti ar tās uzmavām. Noregulē tās ietilpību uz precīzi 1000 mikrolitriem jeb vienu mililitru. Pipetes uzgalim virsū uzmauc jaunu uzmavu. No vārglāzes konteīnerī pārlej 1 mL buferšķīduma, pēc tam tajā ieļej vēl 0,5 mL buferšķīduma, pārregulējot pipetes ietilpību uz 500 mikrolitriem. Šo šķīdumu nav nepieciešams ievietot ultraskaņas vannā, jo HSP70 šķīdība ir daudz labāka nekā nanodaļiņu šķīdība. Nanodaļiņu un olbaltumvielu maisījuma pagatavošanai tiek izmantotas četras kivetes, kuras pirms tam pārbauda spektrofotometrā un kas ļoti uzmanīgi jāievieto putuplasta turētājā. Nekas nedrīkst pieskarties to gludajām šķautnēm, lai netiktu mainīti rezultējošie spektrofotometrijas dati. Izmantojot pipeti, kuras ietilpība noregulēta uz 350 mikrolitriem, ar jaunu uzmavu katrā kivetē iepilda 350 mikrolitru HSP70 šķīduma no konteīnera. Pirmajās divās kivetēs, izmantojot jaunu uzmavu, vēl pievieno nanodaļiņu maisījumu, pārējās divās, atkal izmantojot jaunu uzmavu, buferšķīdumu. Vienu no nanodaļiņu un olbaltumvielu, kā arī olbaltumvielu un buferšķīduma maisījumu saturošajām kivetēm novieto uz elektriskā sildītāja un sasil-da, līdz tās sasniegušas 50 °C temperatūru; to pārbauda ar elektrisko termometru. Šāda temperatūra atbilst gandrīz maksimālajai temperatūrai, ko spēj sasniegt apkārtējā vide uz zemes (arī telpas temperatūra).

### Spektrofotometrijas veikšana

Spektrofotometrija ir piemērota metode dažādu šķīdumu kvalitatīvajai analīzei. Šajā pētniecības darbā šo metodi izmanto, jo tas ir praktiski vienīgais veids, kā noskaidrot pagatavotā nanodaļiņu un olbaltumvielu, kā arī tikai olbaltumvielu izmaiņu atkarībā no laika. Pirms pašas spektrofotometrijas veikšanas jāveic vairākas darbības, kurām nepieciešami attiecīgie laboratorijas piederumi un vielas:

- 700 mikrolitri iepriekš pagatavotā buferšķīduma;
- viena kivete, kuras ietilpība ir 700 mikrolitri;
- spektrofotometrs;
- datorprogramma «*Vision Lite*»;
- mehāniskā pipete (*Finnpipette™ F2 Variable Volume Single-Channel Pipettes*);
- mehāniskās pipetes uzmavas.

Gaismas absorpciju spektrofotometrijā aprēķina pēc Bugēra-Lamberta-Bēra likuma:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \text{ kur}$$

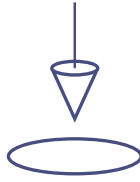
$A$  – gaismas absorbcija;

$c$  – vielas koncentrācija šķīdumā, mol/l;

$l$  – absorbējošā slāņa biezums, cm;

$\varepsilon$  – molārais absorbcijas koeficients (ekstinkcijas koeficients), l/(mol·cm) [19].

Pašai absorpcijai nav noteiktas mērvienības, tā kvantitatīvi apraksta to, cik lielu gaismas daudzumu no kopējā saņemtā gaismas daudzuma konkrētais šķīdums absorbē. Spektrofotometru nepieciešams izmantot arī tāpēc, lai pārlicinātos par visu kivešu tīrību. Pirms pagatavotos šķīdumus ievieto kivetēs, tās tiek ievietotas spektrofotometrā, un tiek veikta to spektrofotometrijas analīze gaismas viļņu garuma intervālā no 150 līdz 1050 nanometriem. Ja absorpcija nevienā intervālā nepārsniedz 0,05, tās var droši izmantot eksperimentā. Pirms spektrofotometrijas veikšanas viena no neizmantotajām kivetēm, izmantojot mehānisko pipeti, kuras ietilpība noregulēta uz 700 mikrolitriem, jāuzpilda ar iepriekš pagatavoto buferšķīdumu. Tālāk to ievieto spektrofotometrā pirmajā novietnē (tā atzīmēta ar ciparu 1). Izmantojot programmu «*Vision Lite*», tiek konstruēts absorbēšanas kalibrēšanas grafiks (angļu valodā *baseline*). Šis grafiks nodrošina to, ka pašas vides šķīduma, kā arī kivetes materiāla absorpcija tiks automātiski atrēķināta visos grafikos. Pēc absorbēšanas kalibrēšanas grafika uzstādīšanas buferšķīdumu saturošā kuvete tiek izņemta, un spektrofotometrā tiek ievietotas visas četras kivetes, kas satur pagatavotos vielu šķīdumus šādā secībā. Pirmajā un otrajā novietnē ievieto kivetes, kas satur tikai olbaltumvielu HSP70 un buferšķīduma maisījumu (dažādās temperatūrās). Trešajā un ceturtajā novietnē ievieto kivetes, kas satur olbaltumvielu HSP70 un silīcija dioksīda nanodaļiņu maisījumu (dažādās temperatūrās). Programmā «*Vision Lite*» tiek iestatīti nosacījumi, lai spektrofotometrija tiek veikta uzreiz un pēc 48 astronomiskajām stundām. Šāds laika intervāls ļauj konsekventi izvērtēt šķīduma ķīmiskās izmaiņas.



---

## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Šī zinātniskās pētniecības darba rezultātā ir iespējams secināt to, ka sākotnēji izvirzītā hipotēze darba gaitā apstiprinājās – silīcija dioksīda nanodaļiņas ir spējīgas palēnināt HSP70 olbaltumvielu denaturāciju.

Izmantojot šī darba zinātniskās metodes, ir iespējams sintezēt vielu savienojumus, kas nodrošina attiecīgo olbaltumvielu pretestību ārējās vides apstākļiem gan cilvēka ķermenī, gan transportēšanas laikā.

Pētniecības darbībā radušās izmaksas bija minimālas, tāpēc šādu savienojumu sintēze ir efektīva, ātra un ekonomiska.

Nenoliedzami, eksperimentālo darbību varētu atkārtot arī ar citām, piemēram, zelta, nanodaļiņām, kas spētu aizkavēt olbaltumvielu denaturāciju vēl vairāk, kā arī varētu izmantot buferšķīdumus, kas simulē skābu vai sārmainu, vai citādi ekstremālāku vidi, taču arī silīcija dioksīda nanodaļiņas sevi ir pierādījušas kā gana efektīvi ķīmiski aktīvi elementi, ko ir iespējams izmantot pretvēža vakcīnu sintēzē.

**Rozenbahs R. Application Of Silicon Dioxide Nanoparticles In Production Of Tumor Treating Vaccines.** On a global scale 38.4 % of whole world's population has been diagnosed with tumor in some part of their lifetime. In 2018 8.9 million people died from this disease. At the same time the number of patients who are diagnosed with cancer in first or second stage when the possibility of effective treatment is the highest enlarges. Along with evolving of medicine itself nanotechnology offers new possibilities in tumor treatment.

The main goal of this research is to send and protect target agents, which can stimulate immune system to eliminate cancer cells, in human body by using new opportunities provided by nanotechnology. In order to do it practically, these agents were chemically attached to Silica or  $\text{SiO}_2$  nanoparticles, and by using the method of spectrophotometry the chemical processes of these compounds were tested. In result it was proven, that silica nanoparticles were capable to delay the decomposition of these agents affected by environment.

---

## Atsauces

1. *Cancer Statistics* (2018) [online]. National Cancer Institute, ASV, U. S. Department of Health and Human Resources web-lapa [accessed 6 january 2019]. Available at: <https://www.cancer.gov/about-cancer/understanding/statistics>.
2. *Pēdējo 10 gadu laikā Latvijā dramatiski pieaug vēža slimnieku skaits* (2015) [tiešsaiste]. Jauns.lv portāls [skatīts 2019. gada 12. janvārī]. Pieejams: <http://jauns.lv/raksts/zinas/55826-pedejo-10-gadu-laika-latvija-dramatiski-pieaug-veza-slimnieku-skaits>.
3. *Nobel-winning therapy weaponises immune system against cancer* (2018) [online]. Home page Medicalxpress [accessed 6 january 2019]. Available at: <https://medicalxpress.com/news/2018-10-nobel-winning-therapy-weaponises-immune-cancer.html>.
4. *What makes nanoparticles different?* (2002) [online]. University of Bristol, Beļģija [accessed 6 january 2019]. Available at: <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/etan/Webpages/-theory.htm>.
5. Khan, I., Saeed, K., Khan, I. (2017) [online]. *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities* Indija, Elsevier B. V. [accessed 6 january 2019]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/-science/article/pii/S1878535217300990>.
6. *Core shell nanoparticles* (2015) [online]. Homepage nanoshel.com [accessed 6 january 2019]. Available at: <https://www.nanoshel.com/core-shell-nanoparticles>.
7. *Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: Important needs and challenging opportunities* (2013) [online]. Journal of Vacuum Science & Technology A [accessed 6 january 2019]. Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3869349/>.
8. *Silicon Dioxide (SiO<sub>2</sub>) Nanoparticles – Properties & Applications* (2013) [online] Home page AzoNano.com [accessed 6 january 2019]. Available at: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3398>.
9. *Properties and Applications Of Silica Nanoparticles* (2018) [online]. Creative Diagnostics [accessed 6 january 2019]. Available at: [https://www.cd-bioparticles.com/t/Properties-and-Applications-of-Silica-Nanoparticles\\_57.html](https://www.cd-bioparticles.com/t/Properties-and-Applications-of-Silica-Nanoparticles_57.html).
10. *Micelles* (2005) [online] University Federico II of Naples, Itālija [accessed 6 january 2019]. Available at: <http://www.whatischemistry.unina.it/en/micella.html>.
11. *Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review* (2012) [online]. Journal Of Nanomaterials [accessed 6 january 2019]. Available at: <https://www.hindawi.com/-journals/jnm/2012/132424/>.
12. Yang, X. et al. (2010) [online]. *SiO<sub>2</sub> nanoparticles induce cytotoxicity and protein expression alteration in HaCaT cells* [accessed 6 january 2019]. Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2830991/>.
13. Schmidt, S. et al. (2017) [online]. *Silica Nanoparticles for Intracellular Protein Delivery: a Novel Synthesis Approach Using Green Fluorescent Protein* [accessed 6 january 2019]. Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5612907/>.

14. Kim, J., Grate, JW., Wang, P. (2008) Nanobiocatalysis and its potential applications. Trends Biotechnol [online] US National Library of Medicine National Institutes of Health [accessed 6 january 2019]. Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18804884>.
15. Targeting Heat Shock Proteins in Cancer: A Promising Therapeutic Approach (2017). [online]. International Journal of Molecular Sciences [accessed 6 january 2019]. Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5618627/>.
16. Jaattela, M. (1999) *Heat shock proteins as cellular lifeguards*. *Ann. Med.* [online]. US National Library of Medicine National Institutes of Health [accessed 6 january 2019]. Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10480757>.
17. Ciocca, D. R., Calderwood, S. K. (2005) *Heat shock proteins in cancer: diagnostic, prognostic, predictive, and treatment implications* [accessed 6 january 2019]. Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1176476/>.
18. Šūnu imunitātes rādītāji Anonymus (2018) [tiešsaiste] NMS laboratorija [skatīts 2019. gada 12. janvārī]. Pieejams: [http://www.nms-laboratorija.lv/lv/book\\_page/sunu-imunitates-raditaji/](http://www.nms-laboratorija.lv/lv/book_page/sunu-imunitates-raditaji/).
19. *Inovatīva un praksē balstīta pedagogu izglītības ieguve un mentoru profesionālā pilnveide*, Eiropas Sociālā fonda projekts, 2. līmeņa profesionālās augstākās izglītības studiju programmas «Skolotājs», «Spektrofotometrijas pamati».

# Daniels Stabulis



## BIODEGRADABLA KOMPOZĪTMATERIĀLA PĀRKLĀJUMA IZSTRĀDE KĀ ALTERNATĪVA NEZĀĻU IEROBEŽOŠANAS LĪDZEKĻIEM

### Darba zinātniskā vadītāja

*Dr. chem.* Olita Medne

### Atslēgas vārdi:

biodegradabls kompozītmateriāls, nezāļu ierobežošanas metodes.



## IEVADS

Herbicīdu izmantošana lauksaimniecībā ir ievērojami palīdzējusi palielināt pārtikas ražošanu. Herbicīdu ieviešana ir palīdzējusi cīnīties pret dažādām nezālēm un aizstāt aršanu, lai likvidētu nezāles, kas, kā novērots, ir iemesls zemes degradācijai un minerālvielu zaudēšanai, īpaši klimata joslās, kur ir novērojamas lielas lietusgāzes un kur dominē intensīvā lauksaimniecība. Rezultātā katru dienu lielas zemes platības tiek nesaudzīgi apstrādātas ar dažādiem herbicīdiem. Taču šāda revolucionāra inovācija nav notikusi, nekaitējot cilvēka veselībai, dabai un tās pieejamiem resursiem [1], [2], [3]. Jau vairākas Eiropas valstis ir izdevušas regulas, kur ir paredzēts no 2022. gada 14. decembra aizliegt vienu no populārākajiem herbicīdiem – glifosātu. Latvijas tautsaimniecībā, kā arī pārējās pasaules valstīs, tiek prognozēts, ka herbicīdu aizliegšana viennozīmīgi palielinās pārtikas ražošanas izmaksas, ražas samazināšanās un jaunu alternatīvu lietojumu [4].

Ne tikai noteiktu regulu ieviešana dažādu herbicīdu lietojumam, bet arī darbaspēka trūkums Latvijas lauku reģionos piespiež lauksaimniekus vērsties pie citas alternatīvas – dažādu augsnes segumu izmantošanas [5]. Tomēr daudzi tagad eksistējošie mulčas materiāli, kā ģeotekstils vai agroplēve, ekonomiski ir ļoti neizdevīgi, un to izveidei tiek patērēti daudz resursu, tāpēc ir nepieciešamas inovatīvas idejas jaunu pārklājumu veidu izveidē. Pētījuma laikā izveidotajam materiālam piemīt lielā pievienotā vērtība, jo galvenā materiāla sastāvdaļa ir māls un smiltis, kas ir izplatīti Latvijas dabas resursi. Visas materiāla sastāvdaļas dabā degradējas un ir nekaitīgas.

Materiāls ir ekonomiski izdevīgs, jo sekmētu Latvijas ražošanu. Tāpēc tika veikts pētījums, balstoties uz minimālu pieejamās literatūras bāzi, lai uzlabotu un radītu jaunu variāciju jau citā nozarē eksistējošajam kompozītmateriālam, modificējot tā sastāvu. Pētījumā radītais kompozītmateriāls ir paredzēts dažādu krūmu un augļu koku apstādījumu aizsargāšanai no nezālēm. Krūmcidoniju, zemeņu, aveņu, ērkšķogu, jāņogu, upeņu, kazeņu un daudzu citu augļu krūmu un stādu audzētāji, izmantojot šo kompozītmateriālu, varētu atbrīvoties no nezālēm bez jebkādu ķīmikāliju lietojuma, saglabājot gan augsnes kvalitāti, gan samazinot izmaksas, kas nepieciešamas nezāļu likvidēšanai.

## Mērķis

Izveidot revolucionāru materiālu, kas būtu konkurētspējīga alternatīva herbicīdiem, tādējādi samazināt un aizstāt herbicīdu izmantošanu intensīvajā lauksaimniecībā.

## Uzdevumi

1. Atrast labāko izejvielu sadalījumu kompozītmateriāliem to paredzēto funkciju visefektīvākajai izpildei.
2. Izpētīt, kāda ir kompozītmateriāla izturība slodzes apstākļos.
3. Izpētīt, kāda ir kompozītmateriāla noturība krasu temperatūru maiņu ietekmē.
4. Izpētīt, kāds ir šī kompozītmateriāla potenciāls nezāļu fotosintēzes ierobežošanā, izolējot augus no apkārtējās vides.

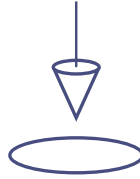


---

## DARBA METODOLOĢIJA

Izstrādātā kompozītmateriāla sastāvdaļas parasti tiek samaisītas sausā veidā maisīšanas tvertnē, pirms apvienotas ar ūdeni. Paraugi tika pagatavoti no māla (Lažas un Planči) sasmalcinātām koksnes šķiedrām, termiski rafinētām koksnes astoņām šķiedrām, džutas, ksantāna sveķiem, pārstrādāta papīra, ūdenī šķīstoša biodegradējama polimēra, veidojot suspensiju, kad šī masa tika sajaukta ar ūdeni. Pēc 15 minūšu jaukšanas masai bija bieza, viskoza konsistence. Jaukšanas laiks varēja atšķirties atkarībā no katras sastāvdaļas procentuālā daudzuma. Masā esošais polimērs sniedza papildu ūdens rezistenci, palielināja adhēziju un nodrošināja lielāku izturību pret dažādām plaisām. Turklāt, lai maksimizētu saķeres īpašības, tika izmantoti ksantāna sveķi – dabīgā līme, kas savukārt palielināja materiālu adhēziju un samazināja pārklājuma slānī radušos plaisu skaitu [11].

Sajauktā masa pēc nelielas nostāvēšanās tika iepildīta augstspiediena izsmidzinātājā un tika izsmidzināta šķidrā veidā uz pārklāšanai vajadzīgo masu 7 mm biezumā. Pēc izsmidzināšanas pārklātie atkritumi tika atstāti, un pārklājumam tika ļauts nožūt, veidojot homogēnu masu, kas ir elastīga un ilgnoturīga [11].



---

## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Darba rezultātā no vietējiem resursiem sagatavots biodegradabls pārklājuma materiāls kaitniecisko augu samazināšanai. Atrastas labākās izejmateriālu attiecības, kas nodrošina vēlamo kompozītmateriāla funkciju izpildi – māls 20–29,5 %, smiltis 38–58,7 %, polimērs 2,5–3,2 %.

Izveidotais kompozītmateriāls uzrāda kaitniecisko augu samazināšanos līdz 95 % uz laukuma vienību. Kompozītmateriāls ir spējīgs noturēt 100 kilogramu smagu cilvēku jeb 0,0389 MPa lielu spiedienu. Materiāla trūkums ir šķīšanas procesu laiks, jo materiāla uzklāšanai jāparedz vismaz 3–4 saulainas dienas.

Viens no trim analizētajiem paraugiem uzrāda labas saķeres īpašības mitrumā. Kompozītmateriāls ir uzrādījis pietiekami labas īpašības, lai tiktu padziļināti pētīts 2019. gada pavasarī zemnieku saimniecībā «Kalnēji». Veicot padziļinātu mulčas materiāla pētniecību dabiskos apstākļos, būs iespējams noteikt materiāla kalpošanas ilgumu.

### **Stabulis D. Development of a biodegradable composite coating as an alternative to herbal control products.**

Within the framework of the research, a new, innovative coating was developed that could limit the impact of various harmful plants on different crops. The main purpose of the coating is to limit the access of weeds to the Sun's light so that the harmful plants would not be able to perform the photosynthesis process. The material was made from materials that are harmless to nature and can degrade over time.

The potential of the coating was determined by applying it to sown

different crops, later using agricultural soil to simulate the natural amount of species present in the soil. The experiment took 14 days. The experiment was able to partially simulate real natural conditions by introducing methods to create precipitation and wind flows. Coating showed high functionality. The coating applied to artificially sown plant cultures was able to completely limit the exposure of the exposed harmful plants to the environment. Coatings applied to agricultural soils were able to limit 90–98 % of the parasitic herb access to the environment.



---

## Atsauces

1. *Pesticide Action Network Europe* (2017). Alternative methods in weed management to the use of glyphosate and other herbicides, University of Trás-o-Montes e Alto Douro.
2. Cakmak, I., Yazici, A., Tutus, Y. & Ozturk, L. (2009). *Glyphosate reduced seed and leaf concentrations of calcium, manganese, magnesium, and iron in non-glyphosate resistant soybean, Europe, J. Agronomy.*
3. *The impact of glyphosate on soil health* (2016). Soil association, United Kingdom.
4. Ackerman, F. (2007). *The Economics of Atrazine*. United States of America, California.
5. *Detalizēts darbaspēka un darba tirgus pētījums tautsaimniecības sektoros* (2007). LR LM, Rīga.
6. Piotrowski, K. D. (2011). *Herbicides: Properties, Crop Protection, and Environmental Hazards*. United States of America, Nova Science Publishers.
7. Forouzesh, A., Zand, E., Soufizadeh, S., Froushani S. S. (2014). *Classification of herbicides according to chemical family for weed resistance management strategies*. Iran, INRA.
8. *The environmental impacts of glyphosate* (2013). Friends of the Earth Europe. Belgium, Brussels, Rue d'Edimbourg.
9. Agrawal, B. J. (2011). *Geotextile: It's application to civil engineering – overview*. Department of Textile Chemistry, Faculty of Technology & Engineering.
10. Wascko L. M. (2010). *Alternative weed management practices: Effects on weed control, grapevine performance, and soil quality in an established midwestern vineyard*. Iowa State University.
11. Medne, O., Sezane, R., Sakale, G., Berzina-Cimdina, L. (2019) *An Alternative Sprayable Daily Cover Manufacturing Using Local Resources of Latvia*. Rīga, Material Science and Applied Chemistry.
12. Geisari, N, (2016). *Polivinilspirta un polivinilacetāta heterogēni kompozīti*. Rīga: RTU.
13. Joshi, S., Abed, R. M. M. (2017). *Biodegradation of Polyacrylamide and It's Derivatives*. Oman, Sultan Qaboos University, ResearchGate.
14. Cuisine, M. (2014). *Xanthan Gum*. Retrieved from modernist cuisine. United States of America, ResearchGate.
15. Zhao, B. Y., Hu, K. A., Wu, R. J. (2000). *Primary study on the phenolic modification of sodium lignosulfonate*. China, ResearchGate.

# Alise Anna Stīpniece, Evelīna Valtere

## MIKROSKOPISKO AĻĢU UN BALTIJAS JŪRAS MAKROSKOPISKO AĻĢU BIOĶĪMISKAIS METĀNA POTENCIĀLS UN PRIEKŠAPSTRĀDES IETEKME UZ BIOMASAS EFEKTIVITĀTI

### Darba zinātniskā vadītāja

*Mg. chem.* Laura Fjodorova

### Atslēgas vārdi:

Baltijas jūra, makroskopiskās aļģes,  
mikroskopiskās aļģes, bioķīmiskais metāna  
potenciāls, trešās paaudzes biodegviela.



## IEVADS

Mūsdienās arvien pieaugošais pieprasījums pēc enerģijas resursiem, fosilo enerģijas resursu krājumu samazināšanās un nepieciešamība rūpēties par vides kvalitāti kā vienu no galvenajiem nākotnes attīstības virzieniem liek izvēlēties ilgtspējīgas attīstības principu ievērošanu. Sagaidāms, ka Latvijas tautsaimniecībā tuvākajos gados turpinās attīstīties biogāzes ražošana un tās daudzpusīga izmantošana, tajā skaitā sevišķi enerģētikā. Tas jau pēdējo 15 gadu laikā notiek vairākās Eiropas Savienības valstīs, kā arī citur pasaulē. To iegūst no bioloģiski noārdāmiem sadzīves atkritumiem, lauksaimniecības blakusproduktiem un kūtsmēsliem, pārtikas ražošanas uzņēmumu pārstrādes procesa atlikumiem, kā arī speciāli šim nolūkam audzētiem kultūraugiem. Latvija var potenciāli izmantot aļģu biomasu, kas šobrīd piesārņo jūras piekrasti. Piemēram, Liepājas pludmalē aļģu savākšana pārstrādei ir vienkāršs un lēts process, jo pludmale ir smilšaina, bez akmeņiem un citiem šķēršļiem. Aļģu kultūras var ne tikai ievākt jūras piekrastes teritorijās, bet arī kultivēt fotobioreaktoros. Tāpēc ir radusies interese efektīvāk izmantot pieejamos resursus un ražot biogāzi, tādējādi attīrot Baltijas jūras piekrasti.

## Mērķis

Noteikt bioķīmiskā metāna potenciāla atkarību no aļģu veida (mikroskopiskās vai makroskopiskās) un izmantotās priekšapstrādes metodes.

## Uzdevumi

1. Ievākt makroskopisko zaļāļģu *Cladophora*, *Ulva Intestinalis* paraugus no Rīgas jūras līča Tūjas mola apkārtnē.
2. Laboratorijas apstākļos kultivēt mikroskopiskās zaļāļģes *Desmodesmos Communis*, noteikt aļģu augšanas ātrumu.
3. Mēnesi veikt biogāzes iegūšanas procesu dažādi priekšapstrādātām aļģēm.
4. Noskaidrot aļģu veida (mikroskopiskās vai makroskopiskās) un priekšapstrādes ietekmi uz iegūtās biogāzes daudzumu.



## DARBA METODOLOĢIJA

Lai iegūtie rezultāti būtu pēc iespējas objektīvāki un parādītu, vai makroskopiskās aļģes, kas ievāktas no Baltijas jūras piekrastes, ir izdevīgāk fermentēt nekā fotobioreaktoros ražotas mikroskopiskās aļģes, tika nolemts veikt pētījumu ar diviem dažādiem aļģu veidiem, turklāt tos dažādi priekšapstrādājot.

### 1. Aļģu biomasas iegūšana

Makroskopisko aļģu biomasas paraugi tika ievākti Tūjas mola apkārtnē 2017. gada 1. oktobrī. Tika ievāktas divu veidu zaļāļģes – *Ulva Intestinalis* un *Cladophora*, jo tās ir vienas no izplatītākajām zaļāļģēm Baltijas jūrā un tās piekrastē. Eksperimentos tika izmantots abu aļģu maisījums, jo, savācot aļģes no jūras piekrastes, nav iespējams nodrošināt to nesajaukšanos.

Mikroskopisko aļģu biomasas paraugi tika kultivēti fotobioreaktorā Rīgas Tehniskās universitātes Enerģētikas un elektrotehnikas fakultātes Vides aizsardzības un siltuma sistēmu institūta (VASSI) laboratorijā. Tas tika veikts līdz brīdim, kad aļģu masa bija pietiekama, lai veiktu paraugu tālāku apstrādi un analīzi.

### 2. Aļģu biomasas apstrāde

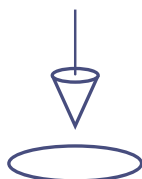
Makroskopiskajām aļģēm tika izvēlēti karsēti, žāvēti un svaigi aļģu paraugi, savukārt mikroskopiskajām aļģēm – svaigi un karsēti. Tika pagatavoti trīs paraugi no katra priekšapstrādātā aļģu veida un vēl trīs kontroles paraugi. Paraugi sastāvēja no 20 mL aktīvo dūņu, 50 mL destilēta ūdens un aļģu biomasas. Lai fermentācijas procesā nodrošinātu anaerobu vidi, visi paraugi tika apstrādātas ar inerti gāzi.

### 3. Anaerobā fermentācija

Anaerobās fermentācijas process tika veikts RTU Inženierzinātņu vidusskolas ķīmijas laboratorijā, paraugu burciņas turot termostatā ar nemainīgu 37 °C temperatūru 30 dienas.

#### 4. Bioķīmiskā metāna potenciāla noteikšana

Hermētiski noslēgtiem paraugiem 30 dienas tika ņemti bioķīmiskā metāna potenciāla mērījumi. Šis process tika veikts, izmantojot 20 mL šļirces, kas līdz 5 mL atzīmei piepildītas ar 3 M NaOH ūdens šķīdums, izvadot paraugos radušos gāzes daudzumu un pierakstot tilpuma izmaiņu šļircē, kas arī norādīja uz izdalījušās gāzes daudzumu. Aktīvās dūņas arī izdala gāzi, tāpēc no visiem paraugiem tika atņemts vidējais gāzes daudzums, ko konkrētajā dienā izdevās iegūt no kontroles paraugiem.



### PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Mikroskopisko aļģu izdalītais biogāzes tilpums ir gandrīz divas reizes mazāks karsētām aļģēm un gandrīz trīs reizes mazāks svaigām aļģēm, salīdzinot ar makroskopisko aļģu izdalīto biogāzes tilpumu, kas tikai apstiprina literatūrā minēto – mikroskopiskās aļģes ir iespējams izmantot, taču to izdalītais metāna daudzums ir ievērojami mazāks nekā makroskopiskajām aļģēm. Ir novērojams arī tas, ka priekšapstrādātas makroskopiskās aļģes izdala mazāku biogāzes daudzumu nekā svaigas makroskopiskās aļģes.

Novērots arī tas, ka anaerobās fermentācijas procesa laikā vislielākais gāzes daudzums izdalījies tieši pirmajā pētījuma diennaktī, kad izdalīti līdz pat 165 mL gāzes, tad šis daudzums ievērojami samazinājies, līdz pēc 15. pētījuma dienas bijis ne lielāks par 5 mL.

Kopumā secināts, ka priekšapstrāde pozitīvi ietekmē mikroskopisko aļģu bioķīmisko metāna potenciālu – tas palielinās, savukārt negatīvi ietekmē makroskopisko aļģu bioķīmisko metāna potenciālu – tas samazinās. Makroskopisko aļģu bioķīmiskais metāna potenciāls ir gandrīz divas reizes lielāks nekā mikroskopisko aļģu bioķīmiskais metāna potenciāls, sasniedzot pat 533,233 mL/g VS.

**Stīpniece A. A., Valtere E. Biochemical methane potential of microscopic and macroscopic algae of the Baltic Sea and the effect of pre-treatment on biomass efficiency.** The basis of the issue being analyzed in this paper is the necessity to adhere to principles of long-term development in order to find ecologically friendly replacements to the wide-spread

fossil fuels while also reducing the high levels of biological pollutants in the Baltic sea. The goal is to determine the connection between the potential of biochemical methane and the type of algae (microscopic or macroscopic) and different methods of preparation. The microscopic algae was cultivated, their speed of growth was determined. The microscopic

and macroscopic algae underwent different methods of preparation: heating, boiling and drying. Then the amount of methane released by fresh and prepared algae was measured

over a period of 30 days. The largest amount of released biomethane measured by testing the potential of the biomethane was from fresh macroscopic algae.

---

## Atsauces

1. Allen, E., Browne, J., Hynes, S., Murphy, J. D. (2013). *The potential of algae blooms to produce renewable gaseous fuel*. Žurnāls *Elsevier* 33.
2. Blumberga, D., Dzene, I., Al Sedi, T, Rucs, D., Heincs P., Ketners, M., Finstervalders, T., Folka, S., Jansens, R. (2011). *Biogāze. Rokasgrāmata* Latvija, pp. 154, ISBN 978-9934-8058-0-6.
3. Halford, N. G. (2015). *An Introduction to bioenergy*. Londona, Imperial College Press, ISBN 978-1-78326-624-1.
4. Jansen, R. A. (2013). *Second Generation Biofuels and Biomass*. Wiley-vch Verlag GmbH & Co Weinheim, pp. 252, ISBN 978-3-527-33290-8.
5. Kalniņš, A. (2009). *Biodegvielas*. Rīga, 148 lpp. ISBN 978-9984-39-887-7.
6. Klāvs, G., Kundziņa, A., Ozoliņš, J., Reķis, J., (2010). *Atjaunojamo energoresursu izmantošana Latvijas ilgtspējīgas attīstības nodrošināšanai*. Latvija, 64 lpp. ISBN 978-993498119-1-3.

# Maksims Podskočijs



## KALCIJA FOSFĀTU KAULU CEMENTI: NO A-TRIKALCIJA FOSFĀTA SINTĒZES LĪDZ CEMENTA IZVEIDEI

### Darba zinātniskā vadītāja

Mg. chem. Laura Fjodorova

### Atslēgas vārdi:

kaulu cements, osteoporoze, amorfs kalcijs  
fosfāts, hidroksilapatīts.



## IEVADS

Mūsdienās, cilvēku dzīvesveidam kļūstot arvien mazkustīgākam, palielinoties kofeīna lietošanai uzturā, kā arī vegānu un veģetāriešu skaitam, arvien aktuālāka kļūst osteoporozes problēma. Statistikas dati rāda satraucošu tendenci – pēc 50 gadu vecuma viena no trīs sievietēm un viens no pieciem vīriešiem cieš no osteoporozes izraisītiem kaulu lūzumiem. Pēc osteoporozes diagnosticēšanas pacientam parasti tiek izrakstīti bisfosfonātu grupas medikamenti, taču šos medikamentus nedrīkst lietot ilgāk par 3–5 gadiem to izraisīto blakusparādību dēļ. Taču osteoporoze ir jāārstē ilgāk, tāpēc aizvien aktuālāka kļūst jaunu biomateriālu izstrāde. Starp kalcijs fosfātu biomateriāliem kalcijs fosfātu kaulu cementi pastiprinātu uzmanību ir piesaistījuši to injicējamības dēļ, paverot jaunas iespējas minimāli invazīvai ķirurģijai. Pie tam tie spēj ieņemt defekta formu, pēc implantācijas sacietēt *in vivo*, kā arī organismā lēnām noārdīties.

### Mērķis

Izmantojot zemtemperatūras sintēzes metodi, iegūt  $\alpha$ -TCP un izmantot iegūto pulveri kā piedevu kaulu cementu izveidei.

### Uzdevumi

1. Sintezēt amorfus kalcijs fosfātus (ACP) un, tos apstrādājot relatīvi zemās temperatūrās, iegūt zemtemperatūras  $\alpha$ -TCP.
2. Noteikt izejvielu šķīdumu pH ietekmi uz zemtemperatūras  $\alpha$ -TCP fāžu sastāvu,

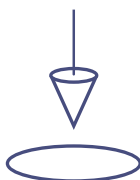
- izmantojot rentgenstaru difraktometrijas (*XRD*) metodi un Rītvelda analīzi.
3. Pagatavot augsttemperatūras  $\alpha$ -TCP kaulu cementa paraugus.
  4. Pagatavot augsttemperatūras  $\alpha$ -TCP kaulu cementu paraugus, kā piedevu izmantojot sintezētos *ACP*.
  5. Novērtēt pagatavoto kaulu cementa paraugu mehānisko izturību spiedē.



---

## DARBA METODOLOĢIJA

Liofilizācija, centrifugēšana, apdedzināšana, presēšana, šķīdumu pagatavošana, saldēšana šķidrā slāpekļī, rentgenstaru difraktometrija, sintezēšana, literatūras izpēte.



---

## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Izejvielu šķīdumu pH neietekmē zemtemperatūras  $\alpha$ -TCP fāžu sastāvu. Jo ilgāks būs *ACP* sintēzes laiks, jo mazāka būs  $\alpha$ -TCP masas daļa fāzē, savukārt  $\beta$ -trikalcijafosfāta ( $\beta$ -TCP) un hidroksilapatīta (*HAp*) masas daļa palielināsies.

Neatkarīgi no izmantotās *ACP* sintēzes metodes gala produktā atrodas līdz 8 %  $\beta$ -TCP. Augsttemperatūras  $\alpha$ -TCP kaulu cementu mehāniskā izturība sasniedz  $8,7 \pm 1,1$  MPa. Kaulu cementu pagatavošanas procesā augsttemperatūras  $\alpha$ -TCP kā piedevu pievienojot zemtemperatūras  $\alpha$ -TCP, ir iespējams paaugstināt iegūto kaulu cementu mehānisko izturību spiedē par 7 %.

### **Podskočijs M. Calcium phosphate bone cement: From $\alpha$ – tricalcium phosphate synthesis to production of bone cement.**

Within the framework of the study, changing the pH of the *ACP* synthesis from 11 to 5 was obtained and described amorphous calcium phosphate (*ACP*) powder samples. The resulting synthesis products were treated with  $< 850$  °C to obtain low temperature

$\alpha$ -TCP with purity up to 97 %. High temperature  $\alpha$ -TCP was obtained by heating  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CaHPO}_4$  1300 °C for 4 hours and then cooling rapidly. Scanning electron microscopy was used to evaluate morphology of synthesized products. The SEM analysis of the samples showed that the size of the calcium phosphate particles in the amorphous state is measurable in

nanometers. After the heat treatment at low temperatures, the particle size increases to a few micrometers. The dimensions of  $\alpha$ -TCP obtained by high temperature treatment can reach up to several tens of micrometer. High-temperature  $\alpha$ -TCP was used to make bone cement samples. Six parallel

samples were made for mechanical compression strength. To improve the mechanical properties of the cement, 10% of low temperature  $\alpha$ -TCP was added to the high temperature  $\alpha$ -TCP and six parallel samples were prepared and their mechanical strength was measured.

---

## Atsauces

1. *The global burden of osteoporosis: a factsheet* (2014). International Osteoporosis Foundation, Int. Osteoporos. Found., pp. 1.
2. Hou, Y. C. et al. (2018). Role of nutritional vitamin D in osteoporosis treatment. *Clin. Chim. Acta.* March 2018, Vol. 484, pp. 179–191.
3. *Side Effects of Bisphosphonates* (Alendronate, Ibandronate, Risedronate and Zoledronic Acid) – National Osteoporosis Foundation.
4. Lee, J. H., Lee, J.-H., Jin, Y. (2017). *Surgical techniques and clinical evidence of vertebroplasty and kyphoplasty for osteoporotic vertebral fractures.* *Osteoporos. Sarcopenia.* Vol. 3, Iss 2, pp. 82–89.
5. Kim, J., Jang, S. B., Kim, S. W., Oh, J. K., Kim, T. H. (2018). *Clinical effect of early bisphosphonate treatment for pyogenic vertebral osteomyelitis with osteoporosis: An analysis by the Cox proportional hazard model.* *Spine J.* Vol. 19.
6. Habraken, W., Habibovic, P., Epple M., Bohner, M. (2016). *Calcium phosphates in biomedical applications: Materials for the future?* *Mater. Today.* Vol. 19 Iss 2, pp. 69–87.
7. Canillas, M., Pena, P., De Aza, A. H., Rodríguez, M. A. (2017). *Calcium phosphates for biomedical applications* *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* Vol. 56 Iss 3, pp. 91–112.
8. Khandaker, M., Meng, Z. (2015). *The effect of nanoparticles and alternative monomer on the exothermic temperature of PMMA bone cement.* *Procedia Eng.*, Vol. 105, pp. 946–952.
9. Carrodeguas, R. G., De Aza S. (2011).  $\alpha$ -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications. *Acta Biomater.* Vol. 7 Iss 10, pp. 3536–3546.
10. Karimi, M., Hesaraki, S., Alizadeh, M., Kazemzadeh, A. (2016) *Synthesis of calcium phosphate nanoparticles in deep-eutectic choline chloride-urea medium: Investigating the role of synthesis temperature on phase characteristics and physical properties.* *Ceram. Int.* Vol. 42 Iss 2, pp. 2780–2788.
11. Combes, C., Rey, C. (2010). *Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials.* *Acta Biomater.* Vol. 6 Iss 9, pp. 3362–3378.
12. He, K., Xiao, G. Y., Xu, W. H., Zhu, R. F., Lu, Y. P. (2014). *Ultrasonic enhancing amorphization during synthesis of calcium phosphate.* *Ultrason. Sonochem.* Vol. 21 Iss 2, pp. 499–504.





# Kārlis Šusters, Filips Ēcis

## MIDI FORMĀTA MŪZIKAS ĢENERĒŠANA AR REKURENTAJIEM NEIRONU TĪKLIEM



**Darba zinātniskais vadītājs**  
*Mg. sc. comp.* Andrejs Liepiņš

**Atslēgas vārdi**  
mūzikas ģenerēšana, rekurentie neironu tīkli,  
mašīnmācīšanās.



## IEVADS

Vēsturiski mūzikas komponēšana vienmēr ir bijis laikietilpīgs uzdevums, turklāt kvalitatīvas mūzikas veidošanai komponistam ir nepieciešama augsta izglītība un bagāta pieredze. Taču cilvēks izbauda mūzikas klausīšanos, tāpēc vienmēr pastāvēs pieprasījums pēc jauniem, dažādiem skaņdarbiem.

Pagājušos gadu desmitos ir notikusi strauja datoru skaitļošanas spēju attīstība, tā ir devusi iespēju praktiski izmantot 20. gs. vidū izstrādātās algebriskās neironu tīklu teorēmas un algoritmus dažādu cilvēces problēmu risināšanai, tostarp – arī radoša materiāla veidošanai. Rodas jautājums – vai uz cilvēku veidotas mūzikas apmācīts neironu tīkls spēj veidot skaņdarbus, kas kvalitātes ziņā ir līdzvērtīgi cilvēka rakstītiem darbiem?

### Mērķis

Izveidot neironu tīklu, kas spēj ģenerēt no apmācības datiem atvasinātu mūziku.

### Uzdevumi

1. Veikt *MIDI* datnes formāta un *Long short-term memory* rekurento neironu tīklu izpēti.
2. Izveidot neironu tīkla apmācības datu kopu.
3. Atrast vislabāko neironu tīkla parametru kombināciju mūzikas ģenerēšanai.
4. Ģenerēt mūziku, veikt izveidotās mūzikas analīzi.

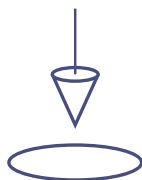


---

## DARBA METODOLOĢIJA

Lai izveidotu neirona tīkla apmācības datu kopu, tika savāktas 20 stundu gari baroka klavesīna mūzikas paraugi, kas tika pārveidoti uz teksta formātu pēc darbā izstrādātā algoritma. Tika izveidots simbolu līmeņa teksta turpināšanas rekurentais neironu tīkls, kas tika apmācīts uz šiem skaņdarbiem teksta formātā. Tika arī salīdzinātas 22 tā parametru kombinācijas, balstoties uz maksimālo sasniegto precizitāti nākamā simbola pareģošanā validācijas kopā apmācības laikā.

Vislabāko precizitāti (91,51 %) sasniedza tīkls ar diviem slēptajiem slāņiem, 256 neironiem slēptajā slānī un *truncated backpropagation length* = 256. Neironu tīklu ar šādu parametru kombināciju autori izmantoja, lai ar *Beam search* algoritmu ģenerētu mūziku.



---

## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Darbs rezultējās ar *MIDI* formāta mūzikas pārveidošanu par kompaktu teksta formātu, izmantojot publiski pieejamas programmas, kā arī neirona tīkla izveidi (<https://github.com/karlis-susters/neural-music>), kas spēj ģenerēt jaunu mūziku aptuveni piecas reizes ātrāk nekā tā tiek atskaņota. Tika izveidoti arī vairāki mūzikas paraugi, viens no tiem 36 minūšu ilgumā publicēts tīmeklī (<https://youtu.be/rt3b4oVWxg8>). Kopumā izveidotā mūzika pārsvarā kvalitatīvi atveido apmācības datus, taču dažas ar jaudīgāku aparāturu teorētiski novēršamas nepilnības ļauj izglītotam klausītājam to atšķirt no cilvēku veidotas mūzikas.

**Ēcis F., Šusters K. MIDI Format Music Generation with Recurrent Neural Networks.** As new, original music is always in demand; time could be saved if computer programs could create music instead of human composers. Until this day, many approaches have been taken to algorithmic composition with differing results. One of the newest

methods used in producing creative works is machine learning, which includes recurrent neural networks. The aim of this work is to create a recurrent neural network, capable of generating original music after training on human-composed music.

The first passage describes the algorithms used in the creation of the

training data set, which includes the conversion of MIDI files to a compact text format, and the character level long short-term memory recurrent neural network. The second passage contains the production of the training data set, the comparison of neural network parameters based on their influence on accuracy, as well as the music generation process and the

analysis of created music.

As result of this work publicly available MIDI format music was created, which mostly reproduces the training data quite well, however some signs that could theoretically be fixed with more powerful hardware, let an educated listener distinguish computer-generated music from human-composed music.

---

## Atsauces

1. Apmācības datu MIDI formāta mūzikas avots [tiešsaiste], [skatīts 2019. gada 1. janvārī]. Pieejams: <http://www.tobis-notenarchiv.de/bach/10-Klavierwerke/>.
2. Clement, B. (2019). *Learning Harmonic Progression Using Markov Models* [online], [accessed 01. january 2019]. Available at: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.52.3015&rep=rep1&type=pdf>.
3. Karpathy, A. (2015). *The Unreasonable Effectiveness of Recurrent Neural Networks*» [online], [accessed 24 november 2018]. Available at: <http://karpathy.github.io/2015/05/21/rnn-effectiveness/>.
4. Sutskever, I., Martens, J., Hinton, G. (2018). *Generating Text with Recurrent Neural Networks* [online], [accessed 24 november 2018]. Available at: <https://www.cs.utoronto.ca/~ilya/pubs/2011/LANG-RNN.pdf>.
5. Sutskever, I. (2013). *Training Recurrent Neural Networks*» [online], [accessed 24 november 2018]. Available at: [http://www.cs.utoronto.ca/~ilya/pubs/ilya\\_sutskever\\_phd\\_thesis.pdf](http://www.cs.utoronto.ca/~ilya/pubs/ilya_sutskever_phd_thesis.pdf).
6. Prakhar, M. (2018). *Beam Search – A Search Strategy* [online], [accessed 20 january 2019]. Available at: <https://hackernoon.com/beam-search-a-search-strategy-5d92fb7817f>.
7. Dobrian, C. (2014). *Timing in MIDI files* [online], [accessed 16 october 2018]. Available at: <https://sites.uci.edu/camp2014/2014/05/19/timing-in-midi-files/>.
8. Juffernbruch, M. (2016). *Project 1* [online], [accessed 20 january 2019]. Available at: <https://www.koenigproject.nl/pr1ae.htm>.
9. Kormann, D. (2010). *Fractal music* [online], [accessed 20 january 2019]. Available at: <https://plus.maths.org/content/os/issue55/features/kormann/index>.
10. Walker, J. (2008). *MIDICSV Manual Pages* [online], [accessed 6 november 2018]. Available at: <http://www.fourmilab.ch/webtools/midicsv/>.

# Artem Ubaidullaev



## KĀDAS VAIRĀKU ARGUMENTU FUNKCIJAS SUPRĒMU NOTEIKŠANA

### Darba zinātniskie vadītāji

*Mg. math.* Māris Valdats,

*Mg. sc. educ.* Inguna Granta

### Atslēgas vārdi:

olimpiāžu daļveida nevienādības, suprēmi,  
pirmās un otrās kārtas atvasināšana,  
ekstrēmi.



## IEVADS

Pētot augsta līmeņa matemātikas olimpiāžu uzdevumus, autors atklāj, ka tajos bieži sastopama nevienādību pierādīšana vai tēmas, ko var reducēt uz nevienādību pierādīšanu. Pastāv tā saucamās klasiskās nevienādības, kas atvieglo konkrētu nevienādību grupu pierādīšanu. Šajā darbā tiek piedāvāta jauna nevienādība, kas ļauj skolēniem atvieglot dažu nevienādību pierādīšanu. Tiek ieviesta vairāku argumentu funkcija

$$L(n, a, X) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sqrt{a + x_i}},$$

kur:  $a$  ir funkcijas parametrs,  $n$ , ir elementu skaits kopā  $X$ , ir reālo pozitīvo skaitļu kopa ar nosacījumu  $x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n = 1$ . Tad funkcijas  $L(n, a, X)$  suprēmus definējam kā funkciju no  $a$  un  $n$  vērtībām: tā ir atkarīga no  $n$  pozitīviem argumentiem, kuru reizinājums ir 1, un no parametra  $a$  vērtības. Pie katrām fiksētām  $a$  un  $n$  vērtībām tiek atrasts funkcijas  $L(n, a, X)$  suprēms, izsakot to kā funkcijas  $M(n, a)$  vērtību.

### Mērķis

Ar analītiskiem aprēķiniem noteikt funkcijas vērtības.

### Uzdevums

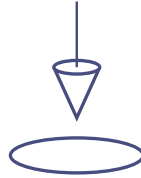
Noteikt  $M(2, a)$ ,  $M(3, a)$ ,  $M(n, a)$  vērtības.



---

## DARBA METODOLOĢIJA

Matemātiskais pierādījums (iekļauj ekvivalentos pārveidojumus, nevienādību pierādījumus, ekstrēma punktu atrašanu, teorēmu lietojumu, matemātisko indukciju), funkcijas un virsmas modelēšana ar datorprogrammām.



---

## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Tika analītiski noteiktas funkcijas  $M(n, a)$  vērtības atkarībā no  $a$  un  $n$ :

$$1. \quad (2, a) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a+a^3}}, & \text{ja } a \leq \frac{1}{2} \\ \frac{2}{\sqrt{1+a}}, & \text{ja } a \geq \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$2. \quad M(2, a) = \begin{cases} \frac{n-1}{\sqrt{a}}, & \text{ja } a \leq \frac{(n-1)^2}{2n-1} \\ \frac{n}{\sqrt{1+a}}, & \text{ja } a \geq \frac{(n-1)^2}{2n-1} \end{cases}$$

**Ubaidullaev A. Suprema study of some multivariable function.** The purpose of the research work was to study suprema  $M(n, a)$  of some multivariable function  $L(n, a, X)$ , where  $X$  is a set of  $n$  variables, and  $a$  is a parameter. In the work an analytical expression for the suprema  $M(n, a)$  of the function  $L(n, a, X)$  was obtained. To achieve the goal,

several common methods and theorems were used: mathematical induction method, extreme points finding methods, Vieta theorem, etc. The use of obtained analytical expression of the suprema for the function  $L(n, a, X)$  would simplify solution process of different mathematical olympiad problems.

---

## Atsauces

1. *Uzdevumu arhīvs* (2019). Latvijas matemātikas olimpiāžu uzdevumu katalogs [tiešsaiste], [skatīts 2019. gada 6. janvārī]. Pieejams: <http://nms.lu.lv/uzdevumu-arhivs/latvijas-olimpiades/>.
2. Ločmele, A., Palma, I., Ramāna, L., Andžāns, A., Larfeldts, T. (1997). *Nevienādību pierādīšanas metodes* [tiešsaiste], [skatīts 2019. gada 6. janvārī]. Pieejams: [http://nms.lu.lv/wp-content/uploads/2014/05/Nvd\\_pier.pdf](http://nms.lu.lv/wp-content/uploads/2014/05/Nvd_pier.pdf).
3. Baltic Way (2019). Starptautisko matemātikas komandu sacensību Baltic Way uzdevumu krājums [tiešsaiste], [skatīts 2019. gada 6. janvārī]. Pieejams: [https://artofproblemsolving.com/community/c3231\\_baltic\\_way](https://artofproblemsolving.com/community/c3231_baltic_way).
4. Starptautiskā matemātikas olimpiāde (2019). Starptautisko matemātikas olimpiāžu pilns uzdevumu katalogs [tiešsaiste], [skatīts 2019. gada 6. janvārī]. Pieejams: <https://www.imo-official.org/problems.aspx>.
5. Starptautisko matemātikas olimpiāžu uzdevumu krājums (2019). [tiešsaiste], [skatīts 2019. gada 6. janvārī]. Pieejams: [https://artofproblemsolving.com/community/c3222\\_imo](https://artofproblemsolving.com/community/c3222_imo).



# Madara Ūdre

## POTENCIĀLU PRETMALĀRIJAS ZĀĻVIELU KANDIDĀTU SINTĒZE

### Darba zinātniskie vadītāji

*Bc. sc. ing.* Georgijs Stakanovs,

*Dr. chem.* Dace Rasiņa

### Atslēgas vārdi:

malārija, potenciāli zāļvielu kandidāti,  
plazmepsīnu inhibitori, 2-aminohinazolīnioni.



---

## IEVADS

Mūsdienās malārija ir viena no lielākajām problēmām medicīnas jomā. Lai gan tā visvairāk izplatīta tropu un subtropu reģionos, gandrīz puse pasaules iedzīvotāju dzīvo slimības riska zonās. Tā ir potenciāli nāvējoša infekcijas slimība, ko izraisa piecas parazītu – plazmodiju – sugas, no kurām *P. Falciparum* izraisa visvairāk saslimšanu ar letālu iznākumu. Ar *Anopheles* odu mātītes kodumu parazīti nonāk cilvēka asinsritē un sāk parazitēt organismā [1, 2]. Neskatoties uz to, ka tiek izmantoti dažādi līdzekļi saslimšanas novēršanai, piemēram, kukaiņu tīkli un insekticīdi, savukārt slimības ārstēšanai tiek izmantotas dažādas zāļvielas, 2017. gadā saslimšanu skaits pasaulē bija apmēram 219 miljonu [3].

Ir svarīgi radīt jaunas zāļvielas, kas spētu ārstēt malāriju vietās, kur tā ir rezidenta pret šobrīd lietotajiem medikamentiem, tāpēc Latvijas Organiskās sintēzes institūtā notiek pētījumi par potenciālu pretmalārijas zāļvielu kandidātu sintēzi ar jaunu iedarbības mehānismu: viela kavē (inhibē) parazīta spēju šķelt cilvēka proteīnus (piemēram, hemoglobīnu), saistoties ar šo funkciju pildošo plazmodija enzīmu (plazmepsīnu (Plm) jeb malārijas aspartilproteināžu), asparagīnskābes atlikumiem [4].

Viena no perspektīvām vielu klasēm, kas var kalpot kā Plm inhibitori, ir 2-aminohinazolīnioni, kas, veidojot ūdeņraža saites ar plazmepsīnu asparagīnskābes karboksigrupām, apstādina proteīnu šķelšanu. Molekulārās modelēšanas pētījumi parāda, ka, ievadot R aizvietotāju hinazolīniona 3. pozīcijā, savienojumi demonstrēs labāku bioloģisko aktivitāti un selektivitāti (neinhibējot plazmepsīniem strukturāli līdzīgo cilvēka aspartilproteināzi katepsīnu D).

## Mērķis

Potenciāla pretmalārijas zāļvielu kandidātu iegūšana.

## Uzdevumi

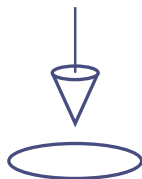
1. Apkopot literatūrā pieejamo informāciju par zināmiem pretmalārijas līdzekļiem un to iegūšanas metodēm.
2. Veikt jaunu plazmepsīnu inhibitoru sintēzi pēc izstrādātas shēmas.
3. Veikt izolēto starpproduktu un galaproduktu analīzi ar modernajām instrumentālajām metodēm (kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopiju, masspektrometriju, hromatogrāfiju).



---

## DARBA METODOLOĢIJA

Kolonnas hromatogrāfija, kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija, plānā slāņa hromatogrāfija, masspektrometrija.



---

## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Galaproduktu (25) iespējams sintezēt no komerciāli pieejamā 4-brompentilbenzola piecās stadijās ar kopējo iznākumu 6 %. Savienojumu nav iespējams sintezēt pēc analogiskās metodes pēdējā stadijā notiekošo blakusreakciju dēļ. Hipotēze apstiprinājās daļēji: piedāvātā metode ir veiksmīga atkarībā no substrāta. Iegūtie bioloģiskās aktivitātes rezultāti ļauj secināt, ka galaprodukts inhibē plazmepsīnus I, II un IV labāk nekā cilvēka enzīmu katepsīnu D, demonstrējot zināmu selektivitāti.

**Ūdre M. Synthesis of potential anti-malaria drug candidates.** The core of the issue being studied in this paper is a necessity of synthesis of new compounds that can be used as potential anti-malaria drug candidates with novel mechanism of action. The goal is to obtain these compounds. During the synthesis, purification

and analysis of intermediates and final products were performed using modern instrumental techniques (nuclear magnetic resonance spectroscopy and mass spectrometry). One potential anti-malaria drug candidate was synthesized and submitted for the biological activity tests.



1. Ajeigbe, K. (2011). *Effects of Chloroquine, Amodiaquine, Sulfadoxine-Pyrimethamine and Artesunate on Gastric Acid Secretion in Rats* [online]. Home page researchgate.net [accessed 21 november 2018]. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/233379874-EFFECTS\\_OF\\_CHLOROQUINE\\_AMODIAQUINE\\_SULFADOXINEPYRIMETHAMINE\\_AND\\_ARTESUNATE\\_ON\\_GASTRIC\\_ACID\\_SECRETION\\_IN\\_RATS](https://www.researchgate.net/publication/233379874-EFFECTS_OF_CHLOROQUINE_AMODIAQUINE_SULFADOXINEPYRIMETHAMINE_AND_ARTESUNATE_ON_GASTRIC_ACID_SECRETION_IN_RATS).
2. Meshnick, S. R., Dobson, M. J. (2001). *The History of Antimalarial Drugs* [online]. Home page researchgate.net [accessed 21 november 2018]. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/265222615-The\\_History\\_of\\_Antimalarial\\_Drugs](https://www.researchgate.net/publication/265222615-The_History_of_Antimalarial_Drugs).
3. Archan, J., Talisuna, O., Erhart, A. et al. (2011). *5-Quinine, an Old Anti-Malarial Drug in a Modern World: Role in the Treatment of Malaria Malar. J.* 10, 144.
4. Arnaud, C. H. (2016). *Well-Known Malaria Drug Artemisinin Works By Attacking Multiple Parasite Proteins* *Chem. Eng. New*, 94 (1), 9.
5. Artemisinin price (2019) [online]. Home page Pharmacompass.com [accessed 21 november 2018]. Available at: <https://www.pharmacompass.com/price/artemisinin>.
6. *Column Chromatography* (2016) [online], [accessed 04 april 2019]. Available at: <https://www.chemguide.co.uk/analysis/chromatography/column.html>.
7. *Thin Layer Chromatography* (2019) [online], [accessed 04 april 2019]. Available at: [https://chem.libretexts.org/Ancillary\\_Materials/Demos%2C\\_Techniques%2C\\_and\\_Experiments/General\\_Lab\\_Techniques/Thin\\_Layer\\_Chromatography](https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Demos%2C_Techniques%2C_and_Experiments/General_Lab_Techniques/Thin_Layer_Chromatography).
8. Croft, A. M. A (2007). *Lesson learnt: the Rise and Fall of Lariam and Halfan* *J. Royal Soc. Med.*, 100 (4): pp. 170–174.
9. *Drug Record Sulfadoxine-Pyrimethamine* [online], [accessed 21 november 2018]. Available at: <https://livertox.nih.gov/PyrimethamineSulfadoxine.htm>.
10. Gertrude, B. (1999). *Elion Biographical* [online] Home page Nobelprize.org [accessed 21 november 2018]. Available at: <https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/1988/elion/autobiography/>.
11. Yonezawa, S., Fujiwara, K., Yamamoto, T. et al. (2013). *Conformational Restriction Approach to  $\beta$ -Secretase (BACE1) Inhibitors III: Effective Investigation of the Binding Mode by Combinational Use of X-Ray Analysis, Isothermal Titration Calorimetry and Theoretical Calculations* *Bioorg. Med. Chem.*, 21 (21), 6506–6522.
12. Kafai, N. M., Odom-John, A. R. (2017) *Malaria in Children* *J. Infect. Dis.*, 32 (1), pp. 189–200.
13. Kumar, M. S., Nageshwar, Y. V. D., Meshram, H. M. A. (1996). *Facile and Alternative Method for the Synthesis of Mefloquine* *Synth. Commun.*, 26 (10), pp. 1913–1919.

14. *Malaria* (2019) [online]. World Health Organization [accessed 20 november 2018]. Available at: <http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/malaria>
15. O'Neill, P. M., Barton, V. E., Ward, S. A. (2010). *The Molecular Mechanism of Action of Artemisinin – the Debate Continues Molecules*.15(3) pp. 1705–1721.
16. Oak, S. C., Mitchell, V. S., Pearson, G. W., Carpenter, C. C. J. (1991). *Malaria Obstacles and Opportunities*. National Academies Press: USA.
17. Rasina, D., Stakanovs, G., Borysov, O. V. et al. (2018). *2-Aminoquinazolin-4(3H)-one Based Plasmepsin Inhibitors With Improved Hydrophilicity And Selectivity Bioorg. Med. Chem.*,26 (9), pp. 2488–2500.
18. Schlagenhauf, P. (1999). *Mefloquine for Malaria Chemoprophylaxis 1992-1998. a Review J. Travel Med*, 6 (2):122–133.17. Mefloquine. [accessed 21 november 2018]. Available at: <https://www.drugbank.ca/drugs/DB00358>.
19. Smith, A. C., Williams, R. M. (2008). *Rabe Rest in Peace: Confirmation Of the Rabe–Kindler Conversion of d-Quinotoxine Into Quinine: Experimental Affirmation of the Woodward–Doering Formal Total Synthesis of Quinine Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (9), pp. 1736–1740.
20. Sparkman, O. D. (2000). *Mass Spectrometry Desk Reference*, Global View Pub.: USA.
21. Van Brummelen, A. C. (2008). *Functional Genomics Analysis of the Effects of Co-Inhibition of the Malarial S-Adenosylmethionine Decarboxylase/Ornithine Decarboxylase*. [online]. PhD thesis. University of Pretoria, South Africa [accessed 21 november 2018]. Available at: <https://repository.up.ac.za/bitstream/handle/2263/25135/01chapter1.pdf?sequence=2>
22. *What is Nuclear Magnetic Resonance (NMR)?* (2014) [online], [accessed 04 april 2019]. Available at: <https://www.chemguide.co.uk/analysis/nmr/background.html>
23. White, N. J., Hien, T. T., Nonsten, F. H. A. (2015) *Brief History of Qinghaosu Trends Parasitol* [online]. 2015, 31 (12): 607–610.11. Artemisinin Therapy for Malaria [accessed 21 november 2019]. Available at: <http://www.laskerfoundation.org/awards/show/artemisinin-therapy-for-malaria/>
24. World Malaria Report (2018). World Health Organisation.
25. Zhang, L., Liu, Z.-Q. (2017). *Molecular Oxygen-Mediated Minisci-Type Radical Alkylation of Heteroarenes with Boronic Acids Org. Lett.*, 19, pp. 6594–6597.



# Uģis Vēvers

## CHLORELLA PROTOTHECOIDES LIETOJUMS NOTEKŪDENS ATTĪRĪŠANĀ UN ENERĢIJAS RAŽOŠANĀ

### Darba zinātniskie vadītāji

Mg. sc. biol. Dace Bērtule,

Dr. sc. ing. Linda Mežule

### Atslēgas vārdi:

*Chlorella protothecoides*, notekūdens, fugāts, lipīdi, barības vielas.



## IEVADS

Baltijas jūrā cilvēku darbības iespaidā ir novērojama paaugstināta barības vielu koncentrācija, kas izraisa tās eitrofikāciju – ūdenstilpņu augšējo slāņu aizaugšanu ar aļģēm un ciānbaktērijām. Eitrofikācijas rezultātā tiek patērēts ūdenī izšķīdušais skābeklis un izdalīti dažādi toksīni, kas izraisa masveida zivju bojāeju un periodiskus peldēšanās aizliegumus. Divi lielākie barības vielu avoti Baltijas jūrā ir lauksaimniecībā izmantotie mēslojumi un pilsētu notekūdeņi (WATERCHAIN, 2018). Kvalitatīva notekūdeņu attīrīšana varētu ievērojami samazināt barības vielu koncentrāciju Baltijas jūrā, tādējādi pasargājot unikālo Baltijas jūras iesāļo ūdeņu ekosistēmu.

Mūsdienās arvien biežāk tiek pieminēta otrreizējā pārstrāde un efektīva pieejamo resursu izmantošana, tādēļ modernās notekūdens attīrīšanas stacijās atkritumvielas tiek bioloģiski pārstrādātas par dabasgāzi, taču anaerobā pārstrāde galvenokārt notekūdeni attīra no izšķīdušā oglekļa. Lielāku iespaidu uz ūdens ekosistēmām rada izšķīdušais slāpeklis un fosfors, kas veicina aļģu ziedēšanu. Kontrolēti izmantojot faktu, ka aļģes pastiprināti aug slāpekļa un fosfora klātbūtnē, var attīrīt notekūdeni vienlaikus audzējot biomasu, ko pēc tam varēs pārstrādāt degvielā. Latvijas platuma grādos pietiekamas saules gaismas visu gadu nav, tāpēc darbā tika pētīta *Chlorella protothecoides*, kas barojas mikсотрофи un tāpēc spēj augt arī bezgaismas apstākļos, kā arī šī aļģe ir pazīstama ar plašo lietojumu biodegvielas ražošanā.

## Mērķis

Notekūdenī pavairot *C. protothecoides*, vienlaikus attīrot notekūdeni no izšķīdušajām barības vielām.

## Uzdevumi

1. Noteikt *C. protothecoides* augšanas dinamiku dažādās vidēs.
2. Noteikt izšķīdušo barības vielu koncentrācijas izmaiņas un noteikt lipīdu ražojošo aļģu īpatsvaru.

Veicot pētījumu, tika izvirzīts jautājums: kurā no notekūdens attīrīšanas posmiem var visefektīvāk integrēt *C. protothecoides*, lai vienlaikus attīrītu to no izšķīdušajām barības vielām un pavairotu aļģu biomasu.



---

## DARBA METODOĻĪJA

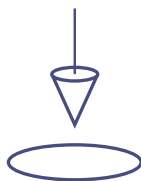
Aļģes tika audzētas dažādās kontrolētās vidēs, lai varētu noteikt augšanas dinamikas atšķirības atkarībā no izšķīdušo barības vielu koncentrācijām. Aļģes tika audzētas EG barotnē fugātā, 1 : 9 fugāta un dejonizēta ūdens maisījumā un attīrītā notekūdenī. Gaismā audzētās aļģes tika audzētas 12 h gaismas, 12 h tumsas režīmā.

Pirms notekūdens ieliešanas eksperimenta traukā tas tika nofiltrēts, lai atbrīvotos no tajā peldošajām cietajām daļiņām un samazinātu mikroorganismu fonu.

Aļģu paraugi tika krāsotas ar *DAPI*, lai fluorescences mikroskopā tās kļūtu redzamas. Zilā krāsā iekrāsojas ģenētiskais materiāls, zaļā vai dzeltenīgā krāsā – lipīdi, polifosfāti un citas struktūras.

Lipīdu klātbūtnes noteikšana šūnās tika veikta pēc *Rattanpoltee & Kaewkannetra* (2013) aprakstītās metodes, kur šūnās esošie lipīdi tiek iekrāsoti ar krāsu «Nīlas sarkanais» un vizualizēti fluorescences mikroskopā. Visas lipīdu struktūras redzamas sarkanīgā krāsā.

Izšķīdušo barības vielu noteikšanai paraugu ar šļirci izfiltrē caur 0,45 μm filtru. *TOC* nosaka izmantojot *Fromacs™ TOC Analyzer*. Izšķīdušā slāpekļa koncentrācijas noteikšanai tika izmantota *Test 'N Tube™* metode 10072 (*Hach Company*, 2013) Izšķīdušo ortofosfātu koncentrācijas noteikšanai tika izmantota *Test 'N Tube™* metode 8048 (*Hach Company*, 2013).



## PĒTĪJUMA REZULTĀTI

Vispiemērotākā attīrāmā vide mikroaļģes *Chlorella protothecoides* pavairošanai ir fugāts.

Gaismā tika novērots lielāks biomasas pieaugums un barības vielu patēriņš nekā tumsā, taču tumsā bija novērojams lielāks lipīdus saturošo aļģu īpatsvars. Lai iegūtu maksimālo lipīdu daudzumu, aļģes ir jāpavairo gaismā, lai notiktu visātrākais biomasas pieaugums, un periodiski jāpārvieto uz jaunu vidi, kur ir tumsa un lielāka barības vielu koncentrācija. Aļģes ir jāievāc *lag* fāzes beigās, kas ir aptuveni pēc pusotras dienas.

Efektīvākai aļģu pavairošanai fugātā ir nepieciešama papildu organiskā oglekļa un slāpekļa pievide.

Izvērtējot reālu notekūdens attīrīšanas sistēmu un analizējot paraugus, potenciāla aļģu reaktora izvietojanas vieta ir pēc aktīvo dūņu anaerobās apstrādes un blīvēšanas iegūtajā fugātā.

### **Vēvers U. The use of *Chlorella protothecoides* in wastewater treatment and energy production.**

The objective of this research was to determine in which wastewater treatment step it would be most efficient to integrate *Chlorella protothecoides* to simultaneously remove dissolved nutrients and cultivate the algae biomass. To achieve this the algae growth dynamics was determined depending on the conditions of the medium; the change in the dissolved nutrients was

monitored and the ratio of algae cells containing lipids and the total algae cell count was determined.

In this study it was concluded that the algae biomass multiplies the fastest in post anaerobic treatment centrate, regularly changing the growth medium and under a light source, but to achieve the maximum number of lipid containing algae cells the algae should be grown in darkness and the algae should be harvested one and a half to two days after it has been introduced to the dark environment.

---

## Atsauces

1. *Bacterial Growth Curve* (2011) [online] Virtual Amrita Laboratories Universalizing Education [accessed 20 January 2019]. Available at: [vlab.amrita.edu/?sub=3&brch=73&sim=1105&cnt=1](http://vlab.amrita.edu/?sub=3&brch=73&sim=1105&cnt=1).
2. CCAP, (2014). *Culture Collection of algae and protozoa*. Dunstaffnage Marine Laboratory, Oban, Argyll, PA37 1QA, UK.
3. Darpito, C., Shin, W.-S., Jeon, S., Lee, H., Nam, K., Kwon, J.-H., Yang, J.-W. (2014). *Cultivation of Chlorella protothecoides in anaerobically treated brewery wastewater for cost-effective biodiesel production*. *Bioprocess and biosystems engineering*. 38. 10.1007/s00449-014-1292-4.
4. Falkowski, P. G., (2000). *Rationalizing elemental ratios in unicellular algae*. Environmental Biophysics and Molecular Ecology Program, Institute of Marine and Coastal Sciences and Dept. of Geology, Rutgers University.
5. Frankhauser, D. B. (2004). *Escherichia coli grown on minimal salts versus complex media*. University of Cincinnati Clermont College, Batavia OH 45103.
6. *Hach Company* (2013). *Procedures manual*. 1997–2009, USA.
7. Hiltunen, E., Li, Z. H., Zhu, L. D. (2016). *Strategies for lipid production improvement in microalgae as a biodiesel feedstock* [accessed 20 January 2019]. Available at: <https://doi.org/10.1155/2016/8792548>.
8. Huang G., Chen F., Wei D., Zhang X. & Chen, G. (2010). *Biodiesel production by microalgal biotechnology*. [accessed 20 January 2019]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.06.016>.
9. Matinez, F. F., Nedelcu, A. M., Smith, D. R., Prieto, A. R., (2015). *When the lights go out: the evolutionary fate of free-living colorless green algae*. *National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine*, 206(3): 972–982.
10. Miao, X., Wu Q. (2006). *Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil*. *Bioresource Technology*, 97(6), 841–846. [accessed 20 January 2019]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.008>.
11. Noteküdens attīrīšanas shēma (2019). *BAS Daugavgrīva informatīvais materiāls*.
12. Rattanapoltee, P., Kaewkannetra, P. (2013). *Nile Red, an Alternative Fluorescence Method for Quantification of Neutral Lipids in Microalgae*. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Biotechnology and Bioengineering* Vol: 7, No: 9, 2013.
13. Reece, J. B., Urry, L. A., Cain, M. L., Wasserman, S. A., Minorsky, P. V., Jackson, R. B. (2014). *Campbell biology* (tenth). Pearson. 72. lpp.
14. Sforza, E., Ramos-Tercero, E. A., Gris, B., Bettin, F., Milani, A., Bertucco, A. (2014). *Integration of Chlorella protothecoides production in wastewater treatment plant: From lab measurements to process design*. *Algal Research*, 6, 223–233 [accessed 20 January 2019]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.06.002>.
15. Shihira, I., Krauss, R. W. (1965). *Chlorella. Physiology and taxonomy of forty-one isolates*. pp. 1–97. Maryland: University of Maryland, College Park.
16. *Technologies for nutrient removal* (2018) [online]. Home page [waterchain.eu](http://waterchain.eu) [accessed 3 January 2019]. Available at: <http://waterchain.eu/best-practices/nutrients/>.