

mgr inż. Mateusz Pawlaczyk

Streszczenie rozprawy doktorskiej

„Synthesis and application of functional hybrid and polymeric materials in chemical analysis”

Stale postępująca globalizacja jest jedną z głównych przyczyn projektowania oraz implementacji nowych materiałów, których nadrzędnym zadaniem jest hamowanie negatywnych skutków ludzkiej działalności, poprawianie jakości życia i zdrowia lub wspieranie zrównoważonego rozwoju. W ciągu ostatnich dekad znaczącą uwagę skupiły na sobie (i) materiały hybrydowe, które definiowane są jako materiały dwukomponentowe składające się z nieorganicznego nośnika zawierającego na swojej powierzchni organiczny receptor molekularny (hybrydy nieorganiczno-organiczne); oraz (ii) funkcjonalne materiały polimerowe składające się łańcucha polimerowego i zakotwiczonego na nim organicznego receptora. Materiały tego rodzaju charakteryzują się sumarycznymi właściwościami fizykochemicznymi obu komponentów, co skutkuje nadaniem materiałowi nowych cech funkcjonalnych.

Wśród prawie niepoliczalnej grupie związków organicznych, które mogą zostać wykorzystane jako potencjalne domeny funkcjonalizujące, wyróżnić można dendrymery poli(amidoaminowe) (PAMAM) oraz deferoksaminę należącą do grupy kwasów trihydroksamowych, które wykazują interesujące, z punktu widzenia chemii analitycznej, właściwości chemiczne. Tym samym, tematyka przedstawionej rozprawy doktorskiej skupia się na wykorzystaniu wskazanych receptorów organicznych jako czynników funkcjonalizujących wobec trzech rodzajów materiałów nośnikowych, prowadząc do otrzymania nowych funkcjonalnych materiałów hybrydowych i polimerowych znajdujących zastosowanie w szeroko pojętej analityce chemicznej. Zastosowanie dendrymerów PAMAM jest ściśle związane z ich polifunkcjonalnością, tj. (i) rozgałęzioną strukturą, która determinuje pojawianie się wewnętrznych wnęk pomiędzy ramionami dendrymerów; oraz (ii) obecnością wielu grup amidowych oraz aminowych, zapewniających różnorodne ścieżki oddziaływania z analitami, co łącznie zapewnia ich uniwersalność jako receptory supramolekularne. Wymienione cechy strukturalne dendrymerów PAMAM powodują, że mogą one oddziaływać z wybranymi analitami poprzez fizyczne uwięzienie małych cząsteczek w matrycy dendrymeru oraz

poprzez oddziaływania niekowalencyjne, takie jak oddziaływania elektrostatyczne, oddziaływania typu jon-dipol i dipol-dipol, wiązania wodorowe, a także poprzez chelatowanie. Dzięki temu materiały zawierające na swojej powierzchni domeny PAMAM mogą znaleźć zastosowanie w m.in. chemii analitycznej, ochronie środowiska, biomedycynie lub katalizie. Z kolei, dotychczas stosowana prawie wyłącznie klinicznie deferoksamina (DFO) skategoryzowana może być jako siderofor – cząsteczka wiążąca jony Fe(III) – co jest związane z obecnością trzech grup kwasu hydroksamowego w jej strukturze, wpływającą na silną stabilizację kompleksu deferoksamina-Fe(III) ($\log\beta_{\text{DFO-Fe(III)}} = 30.6$). Tym samym, materiały zawierające na swej powierzchni domenę DFO mogą być zastosowane nie tylko jako materiały do zintensyfikowanej adsorpcji, oznaczenia lub detekcji jonów Fe(III), ale również jako platformy do ukierunkowanego wiązania nadmiaru tychże jonów w organizmach.

Przedstawione właściwości chemiczne dwóch rodzajów receptorów organicznych przyczyniły się do ich immobilizacji na wybranych nośnikach nieorganicznych, którymi była krzemionka oraz nanocząstki magnetytu, oraz na kopolimerze eteru metylowo winylowego i bezwodnika maleinowego (PMVEAMA), co było jednym z celów przedstawionej pracy doktorskiej. Niemniej jednak, główne problemy naukowe, które zostały zaadresowane w ramach przeprowadzonych i przedstawionych badań, skupiały się na określeniu wpływu zarówno czynnika funkcjonalizującego, jak i użytego nośnika na właściwości sorpcyjne otrzymanych materiałów hybrydowych. Badania te zostały opublikowane w serii pięciu artykułów **A1-A5**, które stanowią podstawę przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Badania podzielone zostały na trzy etapy, z których każdy obejmował syntezę i charakterystykę materiałów z wykorzystaniem spektroskopii FT-IR, analizy TG, obrazowania SEM lub analizy elementarnej – kiedy wymagane – oraz określenie ich zdolności adsorpcyjnych wobec wybranych analitów.

Pierwszym celem naukowym była synteza czterech dendrymerów PAMAM różniących się użytym terminalnym komponentem aminowym, tj. zawierające etylenodiaminę, tris(2-aminoetylo)aminę, trietylenotetraminę lub 4,7,10-trioksa-1,13-tridekanodiaminę (nazwane odpowiednio EDA, TREN, TETA oraz TRI-OXA). Dendrymery zostały scharakteryzowane technikami ESI-MS, $^1\text{H-NMR}$, and $^{13}\text{C-NMR}$, a następnie zakotwiczone na powierzchni amorficznej krzemionki zawierającej

powierzchniowe grupy izocyjanianowe lub ugrupowania glicydoksy. Otrzymane materiały SiO₂-EDA, SiO₂-TREN, SiO₂-TETA oraz SiO₂-TRI-OXA zostały przebadane pod względem ich właściwości adsorpcyjnych wobec jonów Cu(II), Ni(II) oraz Co(II), jako jonów metali toksycznych oraz wobec kwasu foliowego, salicylowego oraz nikotynowego, jako modelowych cząsteczek kwasowych o udokumentowanej bioaktywności. Przeprowadzone eksperymenty pokazały, że struktura użytej aminy, a tym samym struktura dendrymeru, ma wpływ zarówno na zdolność adsorpcyjną wobec wybranych adsorbatów, jak również na zdolność do transportu biomolekuł zbadaną w trybie *in vitro*.

Kolejny problem badawczy skupiał się na określeniu potencjału sorpcyjnego dwupolimerowego materiału składającego się z polimerowego nośnika PMVEAMA oraz dendrymeru typu PAMAM zawierającego dietylenoaminę jako komponent aminowy (nazywany dalej dendrymerem DETA), jako receptor molekularny. Pomimo polinukleofilowego charakteru dendrymeru, który przyczynił się do powstania usieciowanej struktury polimerowej (*ang.* cross-linking), otrzymany materiał wykazywał wysoką zdolność adsorpcyjną wobec wybranych barwników organicznych (czerwień Congo, żółcień pomarańczowa FCF, ryboflawina) oraz związków bioaktywnych (kwas foliowy, kwas salicylowy, kwas nikotynowy). Uzyskany adsorbent polimerowy może być zastosowany do wielokrotnego wiązania barwników z roztworu, ponieważ zaobserwowano jedynie nieznaczny spadek zdolności sorpcyjnej po kilku cyklach adsorpcji/desorpcji. PMVEAMA-DETA został również określony jako potencjalny nośnik leków, wykazując zadowalające wyniki uwalniania leków w trybie *in vitro*, co w połączeniu z udokumentowaną cytokompatybilnością nośnika polimerowego może prowadzić do jego wykorzystania jako platformy do transportu *in vivo* terapeutyków.

Trzecim, a zarazem ostatnim, problemem naukowym podjętym w przedstawionej rozprawie doktorskiej było zastosowanie materiałów funkcjonalnych opartych na cząstkach krzemionki, nanocząstkach magentytu oraz PMVEAMA zawierających deferoksaminy, jako adsorbentów wobec jonów Fe(III). Każdy z otrzymanych materiałów wykazywał zadowalającą wydajność w wiązaniu jonów z roztworów wodnych. Badania wykazały, że stopień wiązania jonów jest zależny od rodzaju użytego nośnika, a przede wszystkim typu linkera, który determinuje stopień immobilizacji

receptora na powierzchni materiałów. Ponadto, wybrane materiały zostały również poddane badaniom, których rezultatem było potwierdzenie: selektywności materiałów wobec jonów Fe(III) w obecności innych trójwartościowych jonów, tj. Cr(III) oraz Al(III); szybki, całkowity transfer jonów Fe(III) z kompleksu biologicznego (heminy) do materiału opartego na nanocząstkach Fe₃O₄; zachowana stabilność oraz podatność magnetyczna materiałów opartych na nanocząstkach magnezytu w ludzkim serum.

Wszystkie przedstawione wyniki badań mogą prowadzić do wytworzenia multiplikacyjnych materiałów funkcjonalnych w obrębie chemii analitycznej (materiały do detekcji, oznaczania lub wstępnego zateżania analitów z rozcieńczonych roztworów – *ang.* pre-concentration), biomedycynie (platformy dostarczające m.in. leki, terapeutyki, kwasy nukleinowe oraz przeciwciała; materiały wspomagające obrazowanie; materiały do wiązania nadmiarowych wolnych jonów Fe(III) w organizmie w trybie *in vivo*) oraz ochronie środowiska (adsorbenty wobec toksycznych indywidualów chemicznych).