

Warszawa, dnia 30 października 2019 r.

Mgr inż. Artur Kasprzak

***Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.:***

***„Materiały funkcjonalne oparte na magnetycznych nanokapsułkach węglowych – synteza i zastosowanie w nanomedycynie, elektrochemii i katalizie heterogenicznej”***

***Promotor: dr hab. inż. Mariola Koszytkowska-Stawińska, prof. uczelni***

***Promotor pomocniczy: dr inż. Magdalena Popławska***

Obiektem badawczym niniejszej rozprawy doktorskiej są magnetyczne nanokapsułki węglowe o rdzeniu żelazowym (MNKW). Jest to nanomateriał typu rdzeń–powłoka, w którym metal jest trwale zamknięty w szczelnej otoczce węglowej. Rolą warstwy węglowej jest ograniczenie procesu spontanicznej agregacji materiału oraz ochrona magnetycznego rdzenia przed niekorzystnym wpływem środowiska, między innymi przed utlenianiem metalu do tlenku metalu. Obecność otoczki węglowej daje możliwości w zakresie potencjalnych metod funkcjonalizacji powierzchniowej MNKW. MNKW stanowią interesujący materiał do potencjalnych zastosowań, ponieważ łączą w sobie właściwości fizykochemiczne nanomateriałów węglowych oraz własności magnetyczne nanocząstek żelaza.

Przegląd literatury do niniejszej rozprawy obejmuje zagadnienia z zakresu wpływu badań materiałów węglowych na rozwój nauki i techniki, ze szczególnym uwzględnieniem nanostruktur węglowych o właściwościach magnetycznych. Dyskusja w znacznym stopniu skupia się na przedstawieniu obecnie znanych zastosowań MNKW w roli: magnetycznych nośników katalizatorów, magnetycznych adsorbentów, sond sensorów elektrochemicznych oraz nanoteranostyków.

W części rozprawy pt.: „Badania własne” przedstawiłem opracowane przeze mnie nowe metody funkcjonalizacji MNKW obejmujące zastosowanie reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji, addycji rodników do powierzchni węglowej MNKW, tworzenia wiązań amidowych lub aminowania redukcyjnego. Opracowane ścieżki syntetyczne mają szeroki zakres stosowalności. Umożliwiają wprowadzenie na powierzchnię MNKW różnych ugrupowań chemicznych (począwszy od szkieletów aromatycznych, poprzez metalocen, aż po reszty cukrowe i fragmenty makrocykliczne). Zawartość wagowa wprowadzonego podstawnika jest wysoka, wynosi 6,3–31,5 % wag. Reakcje prowadziłem mechanochemicznie lub w warunkach działania ultradźwięków (sonikacja). W rozprawie przedstawiłem dyskusję na temat korzyści

wynikających ze stosowania procesu mechanochemicznego do funkcjonalizacji MNKW, polegających na ograniczeniu ilości stosowanego rozpuszczalnika organicznego oraz uzyskania modyfikowanych MNKW o wysokiej stabilności koloidalnej. Opracowałem również metody modyfikacji polimeru (polietylenoiminy) wcześniej immobilizowanego na powierzchni MNKW. Procesy te polegały na reakcjach tworzenia wiązań karbaminianowych (reakcja z  $\beta$ -cyklodekstryną) lub reakcjach tworzenia wiązań amidowych (reakcja z kwasem foliowym).

Otrzymane materiały scharakteryzowałem za pomocą adekwatnych technik pomiarowych, między innymi spektroskopii w podczerwieni, analizy termogravimetrycznej, dynamicznego rozpraszania światła lub transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

W dalszej części rozprawy przedstawiłem zastosowania wcześniej sfunkcjonalizowanych MNKW. MNKW modyfikowane  $\beta$ -cyklodekstryną i kwasem foliowym (ligand celujący) zastosowałem w roli nanoplatform do kontrolowanego uwalniania leku przeciwnowotworowego, to jest 5-fluorouracylu. Otrzymane wykresy uwalniania 5-fluorouracylu w środowisku o różnym pH (pH 9,0, 7,4 i 4,7) odpowiadają typowym krzywymi kontrolowanego uwalniania leku. Wyniki badań dają nadzieję na zastosowanie opracowanych przeze mnie nanostruktur w roli nanoteranostyków w celowanej medycynie.

MNKW modyfikowane ferrocenem zostały wykorzystane w roli sensorów do elektrochemicznej detekcji ceruloplazminy. Potwierdziłem, że użycie opracowanych przeze mnie materiałów umożliwia oznaczenie niższych stężeń ceruloplazminy w porównaniu do obecnie używanych sensorów, w tym MNKW niemodyfikowanych ferrocenem. Wykazałem, że tę analizę można przeprowadzić we krwi. Jest to bardzo ważny wynik, ponieważ krew zawiera substancje o charakterze utleniającym lub inne białka o właściwościach paramagnetycznych, które mogą uniemożliwiać oznaczenie stężenia ceruloplazminy. Wyniki tych badań są obiecujące i wykazują możliwości praktycznego zastosowania opracowanych sensorów.

W ostatniej części rozprawy przedstawiłem zastosowanie MNKW modyfikowanych ferrocenem lub modyfikowanych grupami sulfonowymi w roli nanokatalizatorów w syntezie odpowiednio 1,1'-bifenyli lub benzimidazoli. Zastosowanie opracowanych przeze mnie nanokatalizatorów zapewnia wysokie wydajności reakcji (84-97%) przy równoczesnej prostocie oddzielenia katalizatora od mieszaniny reakcyjnej poprzez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego (użycie magnezu neodymowego). Wyniki tych badań umożliwiają opracowanie nowych metod syntezy związków o znaczeniu biologicznym.

W skład niniejszej rozprawy doktorskiej wchodzi cykl dziewięciu oryginalnych publikacji naukowych, opublikowanych w czasopiśmie znajdujących się na liście

filadelfijskiej, o łącznym współczynniku oddziaływania IF równym 44,362 (jedna praca: *Biosensors and Bioelectronics, Green Chemistry, Chemical Communications, Organic Process Research and Development, Macromolecular Bioscience, Chemistry Select*; trzy prace: *Dalton Transactions*). W ośmiu z dziewięciu tych prac jestem pierwszym i korespondencyjnym autorem.

**Słowa kluczowe:** nanomateriały węglowe, magnetyczne nanokapsułki węglowe, nanomedycyna, elektrochemia, kataliza heterogeniczna