

dr Mariusz Barczak  
Zakład Chemii Teoretycznej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej  
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 5, 20-031 Lublin

**Załącznik 2a**

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

**AUTOREFERAT**

w języku polskim

Lublin 2019

1. Imię i nazwisko: Mariusz Barczak

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

- **1998 – tytuł zawodowy: Technik chemik** (specjalność: analityka chemiczna), Technikum Chemiczne im. K. Olszewskiego w Lublinie.
- **2003 – stopień naukowy: Magister Chemii.** Praca magisterska p.t. *Spektroskopia  $^{13}\text{C}$  NMR wybranych seskwiterpenów* pod kierunkiem prof. dr hab. Krzysztofa Wolińskiego (Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie).
- **2007 – stopień naukowy: Doktor Nauk Chemicznych.** Praca doktorska (obroniona z wyróżnieniem) p.t. *Synteza, charakterystyka i właściwości adsorpcyjne mostkowych polisilseskwioksanów funkcjonalizowanych grupami aminowymi i tiolowymi* pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Dąbrowskiego (Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie).
- **2010 –** Dwusemestralne studia podyplomowe *Zarządzanie projektami badawczymi i pracami rozwojowymi* ukończone z wynikiem bardzo dobrym (Wyższa Szkoła Ekonomii i Innowacji w Lublinie).
- **2012 –** Dwusemestralne studia podyplomowe *Menedżer projektów badawczych* ukończone z wynikiem bardzo dobrym (Wyższa Szkoła Ekonomii i Innowacji w Lublinie).

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

Od lutego 2004r. do chwili obecnej jestem zatrudniony w Zakładzie Chemii Teoretycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (w latach 2004-2008 na stanowisku asystenta, od 2008r. – na stanowisku adiunkta).

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789):

a) tytuł osiągnięcia naukowego:

Funkcjonalizowane mezoporowate materiały krzemionkowe: synteza, właściwości i zastosowania adsorpcyjne

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy):

Poniżej podane prace stanowią podstawę przewodu habilitacyjnego. Stanowią one zamknięty monotematyczny cykl wpisujący się w nurt współczesnej chemii materiałowej. Zostały one opublikowane w recenzowanych czasopismach angielskojęzycznych o zasięgu międzynarodowym z obszaru chemii materiałowej, często w specjalistycznych czasopismach poświęconych materiałom porowatym. Mój wkład w powstanie każdej z prac H1-H12 jest przeważający i wynosi od 60% do 100%. We wszystkich dwunastu pracach jestem autorem korespondencyjnym, zaś w jedenastu z nich pierwszym autorem (z czego cztery to prace monoautorskie). We wszystkich pracach współautorskich byłem inicjatorem badań i organizatorem zespołów badawczych realizujących zaplanowane badania. Każdy z artykułów opisuje oryginalne badania dotyczące syntezy materiałów porowatych opartych na krzemionce, oceny ich właściwości fizykochemicznych, zaś w większości prac również zdolności adsorpcyjnych względem zanieczyszczeń występujących w fazie ciekłej. Wyniki, przedstawione w pracach H1-H12 nie były przedmiotem mojej rozprawy doktorskiej.

Zgodnie z przeprowadzoną analizą bibliometryczną, sumaryczny *impact factor* z roku opublikowania<sup>1</sup> dla prac H1-H12 wynosi 29,879, a odpowiadająca im aktualna punktacja Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (MNiSW) wynosi 375 pkt.

Komentarz do publikacji H1-H12 przedstawiony w niniejszym autoreferacie nie zawiera pełnego omówienia uzyskanych wyników, lecz stanowi ich zwięzłe podsumowanie poprzedzone wstępem i zakończone najważniejszymi cytowaniami. Oryginalne publikacje, zawierające zarówno opis metodologii, jak i szczegółowe dane liczbowe oraz rysunki, tabele, materiały dodatkowe (tzw. *Supplementary*) zostały zebrane w załączniku 5.

W poniższym zestawieniu zastosowano następujące oznaczenia: IF<sub>20xx</sub> – współczynnik *impact factor* z roku opublikowania, IF<sub>2017</sub> – najbardziej aktualny dostępny współczynnik *impact factor* z 2017 roku, IF<sub>5</sub> – aktualny pięcioletni współczynnik *impact factor*, L<sub>MNiSW</sub> – liczba punktów według aktualnego ujednoliconego wykazu czasopism naukowych MNiSW.

---

<sup>1</sup> Dla prac opublikowanych w 2018 i 2019 roku uwzględniono najbardziej aktualną dostępną wartość, tj. z 2017r.

- H1. **M. Barczak**, P. Borowski, A. Dąbrowski, Structure-adsorption properties of ethylene bridged polysilsesquioxanes functionalized with different groups, *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* **347** (2009) 114-120.
- IF<sub>2009</sub>=1,988      IF<sub>2017</sub>=2,829      IF<sub>5</sub>=2,852      L<sub>MNiSW</sub>=30
- Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie wszystkich materiałów, interpretacji danych otrzymanych w wyniku charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych materiałów, napisaniu i wysłaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami na etapie recenzji. Swój wkład oceniam na 90%.
- H2. **M. Barczak**, A. Dąbrowski, S. Pikus, J. Ryczkowski, P. Borowski, M. Kozak, Studies of the structure and chemistry of SBA-15 organosilicas functionalized with amine, thiol, vinyl and phenyl groups, *Adsorption* **16** (2010) 457-463.
- IF<sub>2009</sub>=1,993      IF<sub>2017</sub>=1,829      IF<sub>5</sub>=2,398      L<sub>MNiSW</sub>=30
- Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie wszystkich materiałów, interpretacji danych otrzymanych w wyniku charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych materiałów, napisaniu i wysłaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami na etapie recenzji. Swój wkład oceniam na 75%.
- H3. **M. Barczak**, E. Skwarek, W. Janusz, A. Dąbrowski, S. Pikus, Functionalized SBA-15 organosilicas as sorbents of zinc(II) ions, *Applied Surface Science* **256** (2010) 5370-5375
- IF<sub>2009</sub>=1,795      IF<sub>2017</sub>=4,439      IF<sub>5</sub>=3,743      L<sub>MNiSW</sub>=35
- Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie wszystkich materiałów, wykonaniu badań adsorpcyjnych, interpretacji danych otrzymanych w wyniku charakterystyki fizykochemicznej i badań adsorpcyjnych otrzymanych materiałów, napisaniu i wysłaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami na etapie recenzji. Swój wkład oceniam na 75%.
- H4. R. Dobrowolski, M. Oszust-Cieniuch, J. Dobrzyńska, **M. Barczak**, Amino-functionalized SBA-15 mesoporous silicas as sorbents of platinum (IV) ions, *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* **435** (2013) 63-70.
- IF<sub>2013</sub>=2,354      IF<sub>2017</sub>=2,829      IF<sub>5</sub>=2,852      L<sub>MNiSW</sub>=30
- Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu syntezy materiałów, interpretacji danych otrzymanych w wyniku charakterystyki fizykochemicznej oraz adsorpcji jonów platyny, jak również napisaniu i wysłaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami na etapie recenzji. Swój wkład oceniam na 60%.
- H5. **M. Barczak**, R. Dobrowolski, J. Dobrzyńska, E. Zięba, A. Dąbrowski, Amorphous and ordered organosilicas functionalized with amine groups as sorbents of platinum (II) ions, *Adsorption* **19** (2013) 733-744.

IF<sub>2013</sub>=1,735    IF<sub>2017</sub>=1,829    IF<sub>5</sub>=2,398    L<sub>MNiSW</sub>=30

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu syntez materiałów, interpretacji danych otrzymanych w wyniku charakterystyki fizykochemicznej oraz adsorpcji jonów platyny, jak również napisaniu i wysłaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami na etapie recenzji. Swój wkład oceniam na 70%.*

- H6. **M. Barczak**, M. Wierzbicka, P. Borowski, Sorption of diclofenac onto functionalized mesoporous silicas: experimental and theoretical investigations, *Microporous and Mesoporous Materials* **264** (2018) 254-264.

IF<sub>2018</sub>=-----    IF<sub>2017</sub>=3,649    IF<sub>5</sub>=3,538    L<sub>MNiSW</sub>=35

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań eksperymentalnych oraz współopracowaniu koncepcji badań obliczeniowych, zaplanowaniu i przeprowadzeniu syntez materiałów, interpretacji danych otrzymanych w wyniku charakterystyki fizykochemicznej oraz adsorpcji diklofenaku, jak również napisaniu i wysłaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami na etapie recenzji. Swój wkład oceniam na 85%.*

- H7. **M. Barczak**, Synthesis and structure of pyridine-functionalized mesoporous SBA-15 organosilicas and their application for sorption of diclofenac, *Journal of Solid State Chemistry* **258** (2018) 232-242.

IF<sub>2018</sub>=-----    IF<sub>2017</sub>=2,179    IF<sub>5</sub>=2,130    L<sub>MNiSW</sub>=30

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu i przeprowadzeniu syntez materiałów, interpretacji danych otrzymanych w wyniku charakterystyki fizykochemicznej oraz adsorpcji diklofenaku, jak również napisaniu i wysłaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami na etapie recenzji. Mój wkład wynosi 100%.*

- H8. **M. Barczak**, Template removal from mesoporous silicas using different methods as a tool for adjusting their properties, *New Journal of Chemistry* **42** (2018) 4182-4191.

IF<sub>2018</sub>=-----    IF<sub>2017</sub>=3,201    IF<sub>5</sub>=3,181    L<sub>MNiSW</sub>=30

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu i przeprowadzeniu syntez materiałów, interpretacji danych otrzymanych w wyniku charakterystyki fizykochemicznej oraz adsorpcji L-histydyny, jak również napisaniu i wysłaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami na etapie recenzji. Mój wkład wynosi 100%.*

- H9. **M. Barczak**, Functionalization of mesoporous silica surface with carboxylic groups by Meldrum's acid, *Journal of Porous Materials* **26** (2019) 291-300.

IF<sub>2019</sub>=-----    IF<sub>2017</sub>=1,858    IF<sub>5</sub>=1,627    L<sub>MNiSW</sub>=25

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań,*

zaplanowaniu i przeprowadzeniu syntez materiałów, interpretacji danych otrzymanych w wyniku charakterystyki fizykochemicznej oraz adsorpcji muramidazy i albuminy, jak również napisaniu i wysłaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami na etapie recenzji. Mój wkład wynosi 100%.

- H10. **M. Barczak**, Amine-modified mesoporous silicas: Morphology-controlled synthesis toward efficient removal of pharmaceuticals, *Microporous and Mesoporous Materials* **278** (2019) 354-365.

IF<sub>2019</sub>=----- IF<sub>2017</sub>=3,649 IF<sub>5</sub>=3,538 L<sub>MNiSW</sub>=35

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu i przeprowadzeniu syntez materiałów, interpretacji danych otrzymanych w wyniku charakterystyki fizykochemicznej oraz adsorpcji badanych farmaceutyków, jak również napisaniu i wysłaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami na etapie recenzji. Mój wkład wynosi 100%.

- H11. **M. Barczak**, P. Borowski, Silica xerogels modified with amine groups: influence of synthesis parameters on porous structure and sorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials* **281** (2019) 32-43.

IF<sub>2019</sub>=----- IF<sub>2017</sub>=3,649 IF<sub>5</sub>=3,538 L<sub>MNiSW</sub>=35

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań eksperymentalnych oraz współpracowaniu koncepcji badań obliczeniowych, zaplanowaniu i przeprowadzeniu syntez materiałów, interpretacji danych otrzymanych w wyniku charakterystyki fizykochemicznej oraz adsorpcji diklofenaku, jak również napisaniu i wysłaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami na etapie recenzji. Swój wkład oceniam na 85%.

- H12. **M. Barczak**, M. Gil, K. Terpiłowski, D. Kamiński, P. Borowski, Influence of bridged monomer on porosity and sorption properties of mesoporous silicas functionalized with diethylenetriamine groups, *Adsorption* 2019 DOI: 10.1007/s10450-019-00047-z

IF<sub>2019</sub>=----- IF<sub>2017</sub>=1,829 IF<sub>5</sub>=2,398 L<sub>MNiSW</sub>=30

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań eksperymentalnych oraz współpracowaniu koncepcji badań obliczeniowych, zaplanowaniu i przeprowadzeniu syntez materiałów, interpretacji danych otrzymanych w wyniku charakterystyki fizykochemicznej oraz adsorpcji diklofenaku, jak również napisaniu i wysłaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami na etapie recenzji. Swój wkład oceniam na 80%.

Sumaryczny *impact factor* z roku wydania wszystkich 12 publikacji w cyklu: **29,879**

Sumaryczny aktualny *impact factor* wszystkich 12 publikacji w cyklu: **33,769**

Mój średni udział we wszystkich 12 publikacjach w cyklu monotematycznym: **85%**

c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

### *c1. Cele rozprawy habilitacyjnej i wprowadzenie*

Główne cele moich badań, stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego to:

- synteza materiałów mezoporowatych<sup>2</sup> opartych na krzemionce wraz z ich jednoczesną funkcjonalizacją poprzez współkondensację odpowiednio dobranych monomerów krzemoorganicznych oraz wszechstronna charakteryzacja ich właściwości fizykochemicznych (tj. struktury porowatej, morfologii, uporządkowania i składu chemicznego), oraz
- potwierdzenie możliwości potencjalnego zastosowania otrzymanych materiałów jako adsorbentów jonów metali ciężkich oraz w szczególności farmaceutyków, wraz ze szczegółowym opisem zależności pomiędzy ich właściwościami fizykochemicznymi a skutecznością usuwania w/w substancji z roztworów wodnych z wykorzystaniem zjawiska adsorpcji.

Motywacją do postawienia pierwszego celu naukowego był fakt, iż badania opisywane w literaturze przeważnie dotyczyły dość wąskiej grupy monomerów krzemionkowych. Zdecydowana większość publikacji w literaturze skupia się na funkcjonalizacji materiałów krzemionkowych grupami aminowymi i tiolowymi, czego zresztą dotyczyła także moja praca doktorska. Tymczasem funkcjonalizacja porowatych materiałów krzemionkowych wykorzystywanych w procesach adsorpcyjnych nie musi być ograniczona wyłącznie do wyżej wymienionych grup – obecnie istnieje możliwość bezpośredniej ich funkcjonalizacji szeroką gamą różnych grup funkcyjnych przy zachowaniu dobrze rozwiniętej struktury porowatej, co pokazałem w kilku pracach włączonych do cyklu habilitacyjnego.

Rozwinięta porowatość i regulowalna chemia powierzchni funkcjonalizowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych sprawia, iż w literaturze często opisywane są próby ich zastosowania jako adsorbentów różnego typu zanieczyszczeń, zarówno z fazy ciekłej jak i gazowej. Podejmowane próby wynikają z faktu, iż coraz bardziej gwałtowny rozwój przemysłu, postępu cywilizacji i związanym z tym wzrostem konsumpcji sprawia, iż

---

<sup>2</sup> Termin mezoporowate i nanoporowate jest w niniejszym autoreferacie używany zamiennie; pierwszy termin oddaje fakt, iż dominującymi porami są mezopory (tj. pory o rozmiarach od 2 do 50 nm), natomiast drugi uwzględnia fakt, iż w strukturze badanych materiałów są również obecne mikropory (tj. pory o rozmiarach < 2nm).

do środowiska trafia coraz więcej zanieczyszczeń, w tym również te, które jeszcze kilkanaście lat temu nie były w ogóle traktowane jako groźne; należą do nich np. farmaceutyki, zaliczane do grupy tzw. *emerging pollutants*. Trafiają one do środowiska wieloma drogami, m.in. na skutek wydalania przez ludzi i zwierzęta, ze ścieków szpitalnych, czy z farm hodowlanych. Z uwagi a fakt, iż wiele oczyszczalni ścieków nie ma wdrożonych metod usuwania tych zanieczyszczeń, trafiają one do wód powierzchniowych, gdzie ulegają procesom biodegradacji (często do bardziej niebezpiecznych dla ludzi i środowiska form) oraz bioakumulacji prowadząc do wzrostu toksyczności wobec fauny i flory, zaś w przypadku antybiotyków przyczyniając się do wzrostu oporności wielu szczepów bakterii (niewrażliwe szczepy bakterii zostały znalezione w wodach pochodzącej z rzek, jezior i wód gruntowych już 20 lat temu [1]). Wartym wspomnienia jest fakt, iż obecność farmaceutyków w wodach i ściekach – w odróżnieniu od np. metali ciężkich – nie podlega aktualnie żadnym normom. Coraz większe ilości tych substancji bioaktywnych w środowisku naturalnym wymuszają wypracowanie skutecznych metod ich eliminacji, zaś adsorpcja wydaje się być jedną z predestynowanych metod fizykochemicznych umożliwiającą uporanie się z tym narastającym problemem środowiskowym [2,3].

Jony metali ciężkich to inna grupa zanieczyszczeń, stanowiących szczególne zagrożenie dla zdrowia człowieka. Ich zwiększona obecność w środowisku to przede wszystkim skutek skażenia powietrza, wody i gleby przez przemysł ciężki oraz procesy spalania węgla, choć nie można zapominać o źródłach naturalnych (m.in. wybuchy wulkanów, wietrzenie skał czy procesy glebotwórcze). Skutki działania metali na organizm ludzki nie są natychmiastowe i często ujawniają się po wielu latach. W odróżnieniu od farmaceutyków ta grupa zanieczyszczeń jest znana już od dawna, a ich stężenie w wodzie jest precyzyjnie regulowane odpowiednimi normami. Jednym z jonów metali, który w coraz większych ilościach trafia do środowiska naturalnego jest platyna, powszechnie stosowana w katalizatorach samochodowych oraz jako składnik leków cytostatycznych. Możliwość odzysku platyny z wód i ścieków jest obecnie przedmiotem rozważań motywowanych przyczynami bardziej ekonomicznymi niż ekologicznymi, z uwagi na wysoką cenę rynkową z jednej strony, a relatywnie niską szkodliwość oraz wielkość emisji w porównaniu z innymi metalami – z drugiej. Podobnie jak w przypadku farmaceutyków, procesy oparte na adsorpcji i, co za tym idzie, na nowych grupach sorbentów, z uwagi na niski koszt i mały stopień złożoności mogą stanowić jeden z najbardziej atrakcyjnych sposobów na recykling platyny, jak również innych cennych metali z wód i ścieków [4].

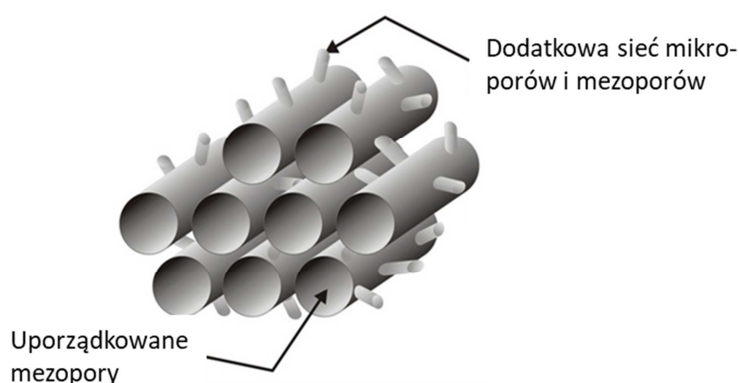


Wykorzystanie metod opartych na zjawisku adsorpcji jest nierozzerwalnie związane z rozwojem wiedzy o nowych materiałach, których poszukiwania nie wynikają jedynie z akademickiej ciekawości, ale przede wszystkim z faktu, iż – mimo szerokiej gamy różnych typów materiałów porowatych dostępnych handlowo – nie wszystkie z nich są odpowiednie do konkretnych zastosowań. W przypadku farmaceutyków materiały mikroporowate (w tym węgle aktywne czy zeolity) nie będą najbardziej efektywnymi sorbentami, ponieważ mniejsze pory będą niedostępne dla dużych cząsteczek tych związków, a raz zaadsorbowane – nie będą mogły być w łatwy sposób zdesorbowane. Problemy te stopniowo znajdują swoje rozwiązania dzięki gwałtownemu rozwojowi wiedzy o materiałach mezoporowatych. Badania nad nimi nabrały znaczącego rozpędu pod koniec XX w., po odkryciu możliwości syntezy materiałów mezoporowatych z wykorzystaniem metody odwzorowania (z ang. *templating*). Polega ona na zastosowaniu pewnych środków powierzchniowo czynnych, które w odpowiednich warunkach tworzą w roztworze micle o określonym kształcie i wielkości, na powierzchni których zachodzi następnie polikondensacja prekursora krzemionkowego. Po zakończeniu procesu polikondensacji, micle zostają usunięte, co prowadzi do uzyskania materiału porowatego, o rozmiarach porów odpowiadających rozmiarom usuniętych miceli.

W 1990r. grupa badawcza prof. Yanagisawy z Japonii [5] oraz dwa lata później pracownicy firmy Mobil z USA [6,7] jako pierwsi otrzymali mezoporowate materiały krzemionkowe z zastosowaniem metody odwzorowania, przy czym mechanizm tworzenia mezoporowatej struktury był w obu przypadkach inny. Jako porotwórczej matrycy użyli surfaktantów jonowych, co pozwoliło na otrzymanie szeregu materiałów znanych jako FCM (z ang. *Folded Sheet Materials*) oraz M41S (m.in. MCM-41, MCM-48 czy MCM-50). Materiały te charakteryzowały się rozmiarami porów dochodzącymi do 10 nm [8], zatem szybko znalazły zastosowanie w obszarach, w których odpowiednio rozwinięta sieć mezoporów jest kluczowym parametrem decydującym o ewentualnej użyteczności badanych materiałów, tj. w adsorpcji [9,10], katalizie [11,12], immobilizacji enzymów [13] czy systemach kontrolowanego uwalniania leków [14].

Kolejnym ważnym krokiem było użycie niejonowych związków powierzchniowo czynnych (kopolimerów blokowych), które w określonych warunkach ulegają samoorganizacji, jednak ich micle mają dużo większe rozmiary, co w konsekwencji prowadzi do uzyskania porów o większych rozmiarach. Naukowcy z Uniwersytetu w Santa Barbara w Kalifornii, którzy jako pierwsi otrzymali te materiały, oznaczyli je skrótem SBA (z ang. *Santa Barbara Amorphous*) [15,16]. Spośród wszystkich materiałów typu SBA,

zdecydowanie najwięcej uwagi w literaturze poświęcono materiałom oznaczonych jako SBA-15. W porównaniu do materiałów typu MCM-41 materiały typu SBA-15 charakteryzują się grubszyściami ściankami (a zatem lepszą wytrzymałością mechaniczną) oraz dodatkową siecią mikroporów, powstającą na skutek penetracji struktury krzemionkowej przez polimerowe fragmenty podczas syntezy [17]. Skutkiem tego jest struktura porowata zobrazowana schematycznie na Rys. 1.



**Rys. 1.** Budowa materiałów typu SBA-15: sieć uporządkowanych mezoopor połączona mikroporami i mniejszymi mezoporami [H2]

Materiały SBA-15 otrzymywane są techniką zol-żel (przy jednoczesnym zastosowaniu metody odwzorowania), co umożliwia funkcjonalizację tych materiałów już na etapie syntezy, poprzez odpowiedni dobór typu i stężenia monomeru. W literaturze znaleźć można bez mała setki publikacji opisujących różnego typu schematy funkcjonalizacji i zastosowanie tak otrzymanych materiałów w różnych obszarach [18–24]. Ten dynamiczny rozwój jest także napędzany faktem, iż z każdym rokiem rośnie liczba dostępnych komercyjnie monomerów z coraz szerszą gamą grup funkcyjnych, przeznaczonych do coraz bardziej specyficznych zastosowań, włączając w to m.in. immobilizację biomateriałów (np. białek), kowalencyjne wiązanie polimerów, powierzchnie superhydrofobowe czy materiały chiralne.

Warto w tym miejscu zaznaczyć, iż klasyczna synteza zol-żel (tj. bez użycia metody odwzorowania) również może prowadzić do otrzymania materiałów mezooporowatych. Poprzez odpowiedni dobór warunków syntezy można bowiem regulować finalne właściwości kserożelu/aerożelu<sup>3</sup> (w tym porowatość). Ponadto w przypadku współkondensacji większej liczby monomerów krzemionkowych, kwasowo-zasadowy charakter grup funkcyjnych

<sup>3</sup> Kserożele otrzymywane są w wyniku usunięcia rozpuszczalnika (najczęściej poprzez wysuszenie żelu na powietrzu lub w próżni), zaś aerożele – w wyniku wymiany rozpuszczalnika na inny (np. poprzez ekstrakcję nadkrytyczną).

monomerów tworzących hybrydową strukturę krzemoorganiczną może również dodatkowo wpływać na strukturę porowatą, bardziej niż w przypadku materiałów otrzymywanych z użyciem metody odwzorowania [25].

Z uwagi na możliwość kontroli struktury porowatej i chemii powierzchni funkcjonalizowane porowate materiały krzemionkowe są szeroko testowane jako adsorbenty różnego typu substancji z roztworów wodnych. Przebadano je pod kątem usuwania jonów metali ciężkich [26–29], barwników [30,31], fenoli [32,33] czy farmaceutyków [34–37], przy czym w przypadku tych ostatnich doniesienia literaturowe pojawiały się niezwykle rzadko. Ponadto, liczba stosowanych monomerów funkcyjnych była ograniczona (z reguły do kilku najbardziej popularnych, takich jak APTES czy MPTES, por. Rys. 2).

## *c2. Omówienie prac H1-H12*

W kontekście omówionych w poprzednim podrozdziale zagadnień, w 2007 roku zainteresowałem się bliżej syntezą i charakterystyką nanoporowatych materiałów typu SBA-15. Badania z nimi związane rozpocząłem na kilka miesięcy przed obroną rozprawy doktorskiej i mimo iż mój doktorat poświęcony był w zdecydowanej części amorficznemu kserożelowi polisilseskwioksanowemu, zamieściłem w nim również wstępne wyniki dotyczące możliwości syntezy materiałów typu SBA-15. Dalsze badania nad tymi materiałami nabrały tempa po obronie rozprawy doktorskiej. Początkowo skupiały się one na syntezie i charakterystyce otrzymanych materiałów z pominięciem ich zastosowania (prace H1-H2), co było w dużym stopniu spowodowane faktem, iż nie dysponowałem swoim własnym laboratorium. Zostało ono najpierw utworzone w Zakładzie Chemii Teoretycznej w 2008 roku, zaś potem wyremontowane i sukcesywnie wyposażane (głównie dzięki zdobytym grantom) w aparaturę i sprzęt niezbędny do prowadzenia dalszych badań. W przypadku pozostałych publikacji (tj. H3-H12) zastosowania w procesach adsorpcyjnych stanowiły już niezwykle istotny element prowadzonych badań. I tak w przypadku pracy H3 była to adsorpcja jonów cynku, prac H4, H5 – jonów platyny, prac H6, H7, H10-H12 – farmaceutyków, zaś prac H8 i H9 – odpowiednio, aminokwasów i białek.

Wspomnieć należy, iż w niektórych z włączonych do cyklu habilitacyjnego prac opisane są wyniki otrzymane dla dużej liczby zsyntetyzowanych materiałów; np. praca H1 opisuje 24 różne materiały, praca H6 – 12, praca H10 – 27, a praca H11 – 25, co tylko dla tych czterech publikacji daje niemal 90 różnych materiałów. Z tego względu w autoreferacie

w sposób naturalny skupiłem się na najważniejszych – moim zdaniem – wnioskach płynących z prac H1-H12, ponieważ dokładna analiza wszystkich otrzymanych wyników dla tak dużej liczby materiałów, przy jednoczesnym zachowaniu zwartej formy autoreferatu byłaby w zasadzie niemożliwa.

Jak już wspomniałem wcześniej, moje pierwotne zainteresowania tematyką materiałów porowatych dotyczyły różnych wpływu monomerów zawierających określone grupy funkcyjne na końcowe właściwości materiałów hybrydowych. Z tego powodu w pracach H1 i H2 skupiłem się na syntezie i funkcjonalizacji nieuporządkowanych oraz uporządkowanych materiałów krzemionkowych szeroką gamą grup funkcyjnych, obejmujących, m.in. grupy aminowe, tiolowe, nitrylowe, winylowe czy fenyłowe. Były one wprowadzane dzięki współkondensacji odpowiednich prekursorów<sup>4</sup> krzemionkowych: podstawowym monomerem był z reguły tetraetoksylan (TEOS), zaś grupy funkcyjne były wprowadzane w strukturę krzemionkową poprzez współkondensację szerokiej gamy różnych monomerów. Na Rys. 2 przedstawiono niektóre z najczęściej stosowanych monomerów opisanych w pracach H1-H12. W celu zachowania spójności w autoreferacie używam takich samych skrótów i oznaczeń, jakie pojawiają się w konkretnych publikacjach.

Wstępne badania przeprowadzone przeze mnie w latach 2007-2008, wskazywały, iż metoda współkondensacji prowadzi do uzyskania wyższych zawartości grup funkcyjnych niż posyntezyowa modyfikacja czysto-krzemionkowych materiałów (tzw. *grafting*), dlatego też w niemal wszystkich pracach<sup>5</sup> wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego zastosowałem współkondensację jako metodę funkcjonalizacji. Współkondensacja nie jest oczywiście pozbawiona wad – najbardziej znaną z nich jest to, iż z reguły prowadzi do otrzymania mniej porowatych i słabiej uporządkowanych materiałów, w skrajnych przypadkach prowadząc do nieporowatych lub/i całkowicie nieuporządkowanych struktur [38].

Wpływ dodatku różnych monomerów funkcyjnych na strukturę porowatą amorficznych kserozeli został dokładnie zbadany i opisany w pracy H1. W tym celu zsyntetyzowałem dwie serie kserozeli polisiloksanowych oraz polisilsekwioxanowych funkcjonalizowanych szeregiem grup funkcyjnych. We wszystkich syntezach zastosowano tą samą procedurę a jedyne zmienne były: typ monomeru bazowego (TEOS vs BTESE) oraz typ monomeru funkcyjnego (12 różnych trialkoksylanów). Umożliwiło to sprawdzenie jaki

---

<sup>4</sup> Słowa monomer i prekursor są w niniejszym autoreferacie używane zamiennie.

<sup>5</sup> Oprócz pracy H8 (gdzie badałem czysto-krzemionkowe materiały) i H9 (gdzie zastosowałem *grafting*).

wpływ na finalną strukturę porowatą ma konkretna para monomerów. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że w przeważającej ilości przypadków kserożele polisilsekwioxsanowe mają lepiej rozwiniętą strukturę porowatą niż analogiczne kserożele polisiloksanowe. I tak np. w przypadku kserożeli funkcjonalizowanych grupami nitrylowymi i winylowymi powierzchnia właściwa przekraczała  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . W przypadku kserożelu polisiloksanowego funkcjonalizowanego grupami bifenyłowymi (tj. z użyciem monomeru DPDS) powierzchnia właściwa wynosiła zaledwie  $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , ale w przypadku jego polisilsekwioxsanowego odpowiednika – już  $451 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , co dobitnie pokazuje jak istotny wpływ na strukturę porowatą ma użycie odpowiednich monomerów. Otrzymane zdjęcia AFM pokazały, że oba typy kserożeli są zbudowane ze sferycznych agregatów, przy czym średnica tych agregatów dla kserożeli polisiloksanowych wynosiła 15-30 nm i był ok. dwukrotnie mniejsza niż dla kserożeli polisilsekwioxsanowych (30-60 nm), co ukazano na Rys. 3.

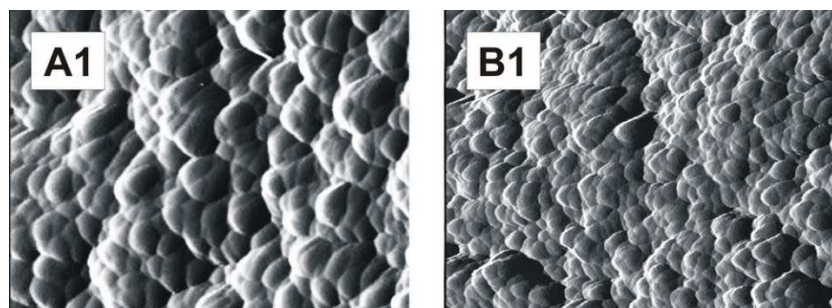
|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>tetraethoxysilane<br/><b>TEOS</b></p> <p>H1-H12</p>                                                                   | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\   \quad \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\   \quad \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>1,2-bis(triethoxysilyl)ethane<br/><b>BTESE / BTSE</b></p> <p>H1,H12</p> | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ <p>3-aminopropyltriethoxysilane<br/><b>APTES / APTS</b></p> <p>H1-H6, H10, H11</p> |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\   \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$ <p>N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine<br/><b>TMED / TMPD</b></p> <p>H1, H4-H6, H10, H11</p> | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\   \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$ <p>3-trimethoxysilylpropyldiethylenetriamine<br/><b>TMPET / TMPT</b></p> <p>H6, H10-H12</p>                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                |
| $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ <p>3-mercaptopropyltriethoxysilane<br/><b>MTES / MPTS</b></p> <p>H2, H3</p>                            | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\   \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\   \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$ <p>2-(2-pyridyl)ethyltrimethoxysilane<br/><b>PETS</b></p> <p>H6, H7</p>                                                                                                                              | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ <p>phenyltriethoxysilane<br/><b>PTES</b></p> <p>H1-H3</p>                                 |

**Rys. 2.** Wzory półstrukturalne i nazwy prekursorów najczęściej używanych w pracach H1-H12 oraz skróty tych nazw używane w dalszej części autoreferatu (kolorem niebieskim oznaczono prace z cyklu habilitacyjnego, w których użyto poszczególne monomery).

W obrębie tej samej serii kserożeli (tj. polisiloksanowe vs polisilsekwioxsanowe) stwierdzono iż wpływ funkcjonalizowanego monomeru miał również istotny wpływ na

tworzącą się strukturę porowatą prowadząc w niektórych przypadkach do zupełnie nieporowatych materiałów, w innych zaś – do materiałów o bardzo rozwiniętej powierzchni.

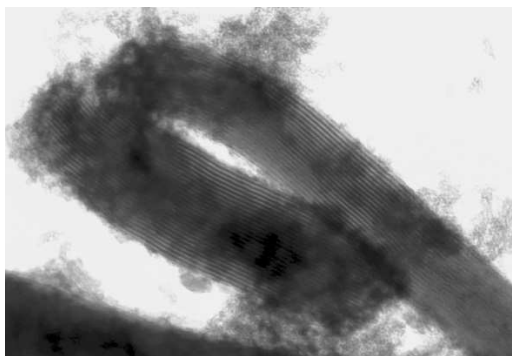
Stwierdzono ponadto, iż efektywność funkcjonalizacji (tj. stosunek ilości rzeczywiście wprowadzonych grup funkcyjnych do teoretycznie możliwej do wprowadzenia ilości, przy danym stosunku monomerów użytym podczas syntezy) również zależy od rodzaju monomerów/grup funkcyjnych. Najniższe efektywności zaobserwowałem dla grup aminowych i nitylowych, najwyższą zaś – dla grup tiolowych. Badania opisane w pracy H1 były pierwszymi badaniami opisanymi w literaturze, w których zbadano wpływ tak szerokiej gamy monomerów na końcową strukturę i efektywność funkcjonalizacji otrzymanych materiałów mezoporowatych.



**Rys. 3.** Morfologia powierzchni przykładowej pary kserożeli: polisilseskwioksanowego (po lewej) i polisiloksanowego (po prawej) ukazująca różnicę w rozmiarze cząstek pierwotnych [H1]

W pracy H2 opisałem mezoporowate materiały typu SBA-15 funkcjonalizowane grupami aminowymi, tiolowymi, winylowymi i fenyłowymi. Celem badań była próba funkcjonalizacji tych materiałów przez współkondensację TEOS i funkcjonalizowanych trialkoksylanów oraz ocena skuteczności usuwania porotwórczego kopolimeru blokowego – Pluronic P123. Otrzymane materiały (oprócz S2) miały rozwiniętą strukturę porowatą i wysoki stopień uporządkowania. W przypadku próbki S2 sfunkcjonalizowanej grupami aminowymi wykonane zdjęcia TEM ukazały dość ciekawą dualną strukturę tego materiału: mianowicie, niektóre jego domeny były uporządkowane ale przeważającą część stanowiła amorficzna krzemionka (Rys. 4); w konsekwencji materiał S2 jest w większości nieuporządkowany. Przyczyną leżącą u podstaw obserwowanego zjawiska jest lokalne podwyższenie pH przez APTES (który ma  $\text{pH} \approx 9$ , z uwagi na zasadowe grupy aminowe), co w konsekwencji powoduje zwiększenie szybkości kondensacji i przyspieszenie żelowania krzemionkowej mezofazy, oraz dodatkowo może zmniejszać stabilność micel utworzonych przez Pluronic P123 w warunkach silnie kwaśnych ( $\text{pH} \approx 1,5$ ) i stabilnych w tychże warunkach.

Metodą spektroskopii FTIR/PAS dowiodłem, iż nawet po czterech cyklach ekstrakcji, końcowa krzemionka zawiera pozostałości kopolimeru lokowego, a zatem jego usunięcie poprzez ekstrakcję zakwaszonym etanolem jest dość trudne. Dodatkowym skutkiem ekstrakcji jest generowanie grup silanolowych na powierzchni materiału, które mogą być wykorzystane do dalszych modyfikacji lub jako miejsca adsorpcyjne względem pewnych adsorbatów (tematyka ta będzie szerzej rozwinięta w pracy H8).



**Rys. 4.** Wpływ grup aminowych na strukturę końcowego materiału S2: sieć długich heksagonalnie zorientowanych względem siebie mezoporów otoczonych amorficzną krzemionką [H3]

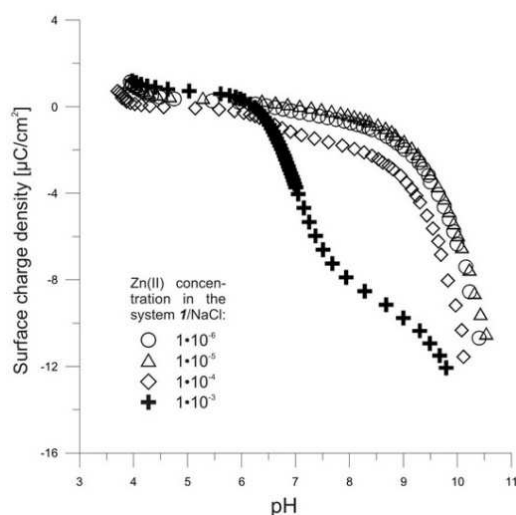
W ramach badań opisanych w pracy H3 otrzymałem i scharakteryzowałem serię uporządkowanych materiałów typu SBA-15, funkcjonalizowanych różnymi grupami (tiolowe, fenyłowe, winylowe, nitylowe i aminowe, wszystkie w stosunku molowym 19:1). Otrzymane materiały z wyjątkiem jednego wykazywały heksagonalne uporządkowanie, natomiast materiał otrzymany w wyniku współkondensacji TEOS:APTES nie był uporządkowany; również jego struktura porowata była inna, niż w przypadku pozostałych materiałów i wskazywała na spontaniczne żelowanie i tworzenie amorficznej fazy krzemionkowej.<sup>6</sup> Otrzymane materiały zostały przebadane jako adsorbenty jonów Zn(II) przy wykorzystaniu metody radioizotopowej, głównie w kontekście wpływu pH i różnego stężenia jonów cynku na adsorpcję. Użyte stężenia jonów cynku były małe, aby zapobiec ewentualnemu powierzchniowemu wytrącaniu  $\text{Zn(OH)}_2$ . Z przeprowadzonych badań wynika iż adsorpcja jonów cynku może zachodzić na skutek:

- (i) reakcji kompleksowania z powierzchniowymi grupami (silanolowymi – w przypadku próbki 1, zaś w przypadku niektórych z funkcjonalizowanych próbek 2-6 również grupami funkcyjnymi wprowadzonymi podczas współkondensacji), oraz
- (ii) oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy powierzchnią krzemionki a jonami Zn(II) (dobrze obrazuje to Rys. 5, gdzie widać wpływ stężenia NaCl na adsorpcję).

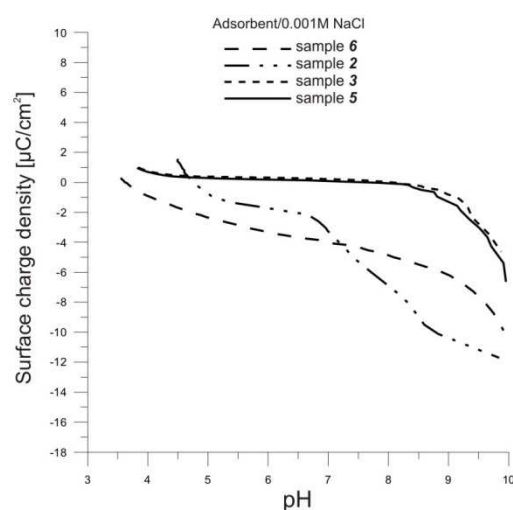
<sup>6</sup> Przyczynę odmiennego zachowania wytłumaczono przy omawianiu wyników zawartych w pracy H2 na str. 14.



Pokazano, iż zmiany gęstości ładunku powierzchniowego na granicy faz próbka/NaCl w funkcji pH mają różny przebieg (Rys. 6) i zależą od rodzaju grup funkcyjnych; i tak np. przy pH=7, gęstość ładunku powierzchniowego dla materiałów funkcjonalizowanych grupami aminowymi i tiolowymi przyjmuje wartości ujemne (odpowiednio  $-4$  i  $-3 \mu\text{C cm}^{-2}$ ), podczas gdy dla materiałów funkcjonalizowanych grupami fenyłowymi i nitryłowymi wynosi w obu przypadkach ok.  $0 \mu\text{C cm}^{-2}$  (por. Rys. 6), co oznacza, że powierzchnia tych dwóch ostatnich materiałów jest właściwie elektrycznie obojętna przy pH=7. Dla badanych układów obserwuje się wzrost gęstości powierzchniowych grup obdarzonych ładunkiem ujemnym, co prowadzi do zmniejszenia gęstości ładunku powierzchniowego, pod wpływem adsorpcji kationu Zn(II) (por. Rys. 5). Towarzyszy temu przesunięcie punktu zerowego ładunku elektrycznego ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) w kierunku niższych wartości pH, co szczególnie wyraźnie widać dla stężenia początkowego Zn(II)=0,001 M.



**Rys. 5.** Gęstość ładunku powierzchniowego w funkcji pH dla próbki 6 dla różnych stężeń NaCl [H3]



**Rys. 6.** Gęstość ładunku powierzchniowego w funkcji pH dla wybranych próbek [H3]

W pracach H4-H5 opisałem próby wykorzystania obu typów materiałów (tj. typu SBA-15 oraz kserożeli) jako adsorbentów jonów platyny (II) i (IV). W tym celu nawiązałem współpracę z grupą badawczą prof. dr. hab. Ryszarda Dobrowolskiego z mojego macierzystego wydziału, która posiada duże doświadczenie w oznaczaniu różnych metali ciężkich przy użyciu metod spektrometrii atomowej. Po wstępnej preselekcji próbek, zdecydowaliśmy, iż do adsorpcji jonów Pt(IV) będą użyte materiały SBA-15 funkcjonalizowane grupami aminowymi. Zostały one otrzymane poprzez współkondensację w układzie TEOS/APTS i TEOS/TMPD w stosunkach molowych 19:1 i 18:2, co z jednej strony gwarantowało odpowiednio wysoką zawartość grup aminowych w końcowych



materiałach, z drugiej zaś pozwoliło na zachowanie przynajmniej częściowego uporządkowania. Dodatkowo otrzymałem serię kserożeli polisiloksanowych o analogicznym składzie i stosunku monomerów, w celu porównania zdolności adsorpcji jonów Pt (II) przez obie grupy materiałów.

Otrzymane materiały typu SBA-15 cechowały się wysokorozwiniętą strukturą porowatą ( $738\text{--}838\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) i były w większym lub mniejszym stopniu uporządkowane. Kserożele miały słabiej rozwiniętą strukturę porowatą ( $104\text{--}506\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), jednakże zawartości grup aminowych ( $0,63\text{--}2,00\text{ mmol g}^{-1}$ ) znacznie przewyższały analogiczne zawartości dla modyfikowanych materiałów SBA-15 ( $0,48\text{--}1,34\text{ mmol g}^{-1}$ ). Oznacza to, iż w przypadku kserożeli efektywność funkcjonalizacji jest wysoka i wynosi ok. 70-80%, zaś w przypadku materiałów SBA-15 tylko 50-60%. Jak się okazało, fakt ten miał bezpośrednie przełożenie na zdolność usuwania jonów platyny z roztworów wodnych.

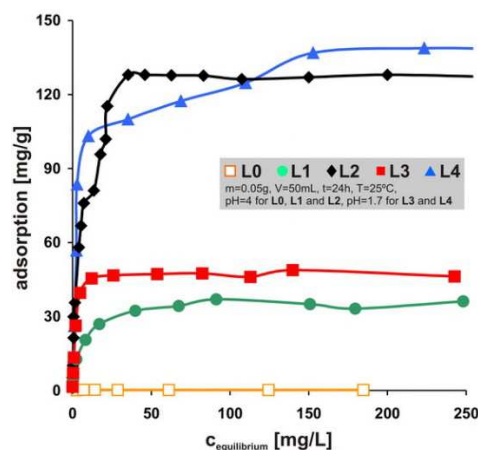
Pierwszą obserwacją związaną z adsorpcją jonów platyny było to, iż czysto-krzemionkowa próbka L0 nie adsorbowała jonów Pt(II) i Pt(IV) w całym badanym zakresie pH (Rys. 7), natomiast adsorpcja tych jonów na funkcjonalizowanych materiałach silnie zależała od pH r-ru: największe pojemności adsorpcyjne obserwowano w zakresie  $\text{pH}\approx 2\text{--}4$ , zaś poza tym zakresem pojemności adsorpcyjne drastycznie się zmniejszały, czego przyczyny zostały dokładnie opisane w pracach H4 i H5. Pojemności adsorpcyjne modyfikowanych materiałów typu SBA-15 względem jonów Pt(IV) wynosiły  $32\text{--}102\text{ mg g}^{-1}$ , podczas gdy dla jonów Pt(II) wynosiły  $36\text{--}140\text{ mg g}^{-1}$ . Zaobserwowane pojemności adsorpcyjne dla kserożeli otrzymanych w wyniku współkondensacji TEOS z TMPD (praca H5: kserożele X3 i X4 – odpowiednio  $87$  i  $139\text{ mg g}^{-1}$ ) znacznie przewyższały pojemności adsorpcyjne odpowiadających im materiałów typu SBA-15, co spowodowane było wysokimi zawartościami grup aminowych (odpowiednio  $1,26$  oraz  $2,00\text{ mmol g}^{-1}$ ). Jednakże, pojemności adsorpcyjne kserożeli X1 i X2 były niższe niż materiałów M1 i M2, co sugeruje, iż pierwszorzędowe i drugorzędowe grupy aminowe odgrywają różną rolę w procesie adsorpcji jonów platyny.

Mechanizm adsorpcji jonów Pt(IV) i Pt(II) jest dość złożony. Przede wszystkim zauważyć należy, iż niesfunkcjonalizowane materiały (tj. otrzymane przy użyciu TEOS), pomimo obecności grup silanolowych nie wykazują istotnej zdolności adsorpcyjnej (Rys. 7), a zatem to grupy aminowe (pierwszorzędowe, w przypadku funkcjonalizacji APTS oraz pierwszo- i drugorzędowe, w przypadku funkcjonalizacji TMPD) biorą udział w procesie adsorpcji jonów platyny. W celu wyjaśnienia tego mechanizmu wykonano widma XPS

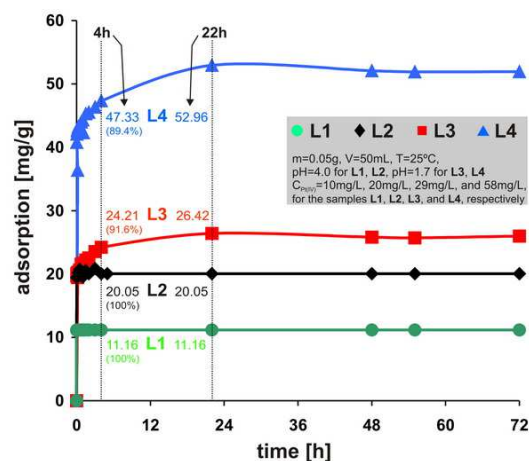
wybranych materiałów po procesie adsorpcji, dzięki czemu stwierdzono, że część Pt(IV) jest redukowana do Pt(II) z prawdopodobnym utlenianiem grup  $-NH-$  do  $-N-OH$  i późniejszą deprotonacją do  $-N=O$ . Pozostała część tworzy powierzchniowe kompleksy  $NH_3[PtCl_4]^-$  i  $NH_3[PtCl_3(OH)]^-$  z pierwszorzędowymi grupami aminowymi. W przypadku adsorpcji jonów Pt(II) zachodziła ona również częściowo na skutek redukcji Pt(II) do Pt(0), aczkolwiek pewna jej część jest zaadsorbowana w postaci powierzchniowych kompleksów  $[PtCl_4]^{2-}$  z grupami aminowymi.<sup>7</sup>

Kinetyka adsorpcji jonów Pt(II) i Pt(IV) jest dość szybka. Jak widać na Rys. 8 dla niektórych uporządkowanych materiałów już po ok. godzinie osiągana jest maksymalna zdolność adsorpcyjna, dla innych zaś dopiero po dobie. Ma na to wpływ zarówno struktura porowata (szczególnie obecność mezoporów zapewniająca szybką dyfuzję jonów do centrów adsorpcyjnych), jak i skład chemii powierzchni.

Ostatnim elementem badań adsorpcyjnych było zweryfikowanie możliwości desorpcji zaabsorbowanej platyny – najlepszym czynnikiem desorbującym okazał się tiomocznik, ze względu na zdolność tworzenia trwalszych kompleksów z jonami platyny niż grupy aminowe; w niektórych przypadkach możliwa była nawet całkowita desorpcja platyny.



**Rys. 7.** Izotermy adsorpcji Pt(IV) na materiałach L0-L4 [H4]



**Rys. 8.** Kinetyka adsorpcji Pt(IV) na materiałach L1-L4 [H4]

Opisane powyżej prace H1-H5 powstały w ramach dwóch grantów MNISW, w których byłem głównym wykonawcą, tj. grantu nr N20417231/3815 pt. *Synteza, charakterystyka i właściwości adsorpcyjne mostkowych polisilseskwioksanów* oraz grantu nr N N204 111135

<sup>7</sup> Wszystkie powyższe rozważania mają sens, przy założeniu, iż wysokoenergetyczne elektrony nie zmieniają stopnia utleniania platyny podczas eksperymentów XPS.

pt. *Nanoporowate materiały krzemionkowe SBA-15 i SBA-16 jako adsorbenty jonów metali ciężkich ze środowiska wodnego*. Natomiast kolejne omawiane prace H6-H12 wchodzące w skład cyklu habilitacyjnego opublikowane w latach 2018-2019 (a przygotowywane już od 2016r.) powstały w wyniku realizacji grantu NCN pt. *Synteza i charakterystyka modyfikowanych sorbentów krzemoorganicznych zaprojektowanych do sorpcji biomolekuł*, którego byłem kierownikiem. Projekt ten dotyczył m.in. możliwości wykorzystania mezoporowatych materiałów krzemionkowych do usuwania farmaceutyków ze środowiska wodnego, szczególnie przy ich dużych stężeniach.

W pracy H6 opisałem szereg materiałów mezoporowatych funkcjonalizowanych różnego typu grupami funkcyjnymi. Materiały te zostały scharakteryzowane i przebadane pod kątem możliwości usuwania diklofenaku<sup>8</sup> z roztworów wodnych. Warto w tym miejscu zaznaczyć, iż w literaturze nie opisano jak do tej pory syntezy niektórych materiałów (np. próbki K05), których podjąłem się w niniejszej pracy. Podobnie jak pracy H1, okazało się, iż właściwości końcowe mezoporowatych materiałów takie jak struktura porowata, stopień uporządkowania, czy skuteczność funkcjonalizacji zależą od typu monomeru użytego podczas syntezy. W przypadku współkondensacji z TEOS niektórych monomerów osiągnięto 100%-ową efektywność funkcjonalizacji (TPGA i TCTS), zaś w przypadku innych monomerów – poniżej 40% (PATS i TSPU). Otrzymane materiały zostały przetestowane jako adsorbenty diklofenaku, co miało na celu sprawdzenie, które z wprowadzonych grup funkcyjnych będą najbardziej efektywnie uczestniczyć w procesie adsorpcji tego leku. Podobnie jak w przypadku adsorpcji jonów Pt(II) i Pt(IV) stwierdzono, iż czysto-krzemionkowy materiał K00 – pomimo najbardziej rozwiniętej struktury porowatej spośród wszystkich materiałów – nie adsorbuje diklofenaku w ilościach wykrywalnych, a zatem sama struktura porowata ani obecne na powierzchni grupy silanolowe *per se* nie odgrywają znaczącej roli w adsorpcji anionów diklofenaku<sup>9</sup>. Dopiero funkcjonalizacja powierzchni materiałów określonymi grupami funkcyjnymi w większym lub mniejszym stopniu zwiększa pojemność adsorpcyjną, w zależności od rodzaju tych grup. Bardzo wysokie pojemności adsorpcyjne zaobserwowano dla materiałów funkcjonalizowanych grupami aminowymi, które

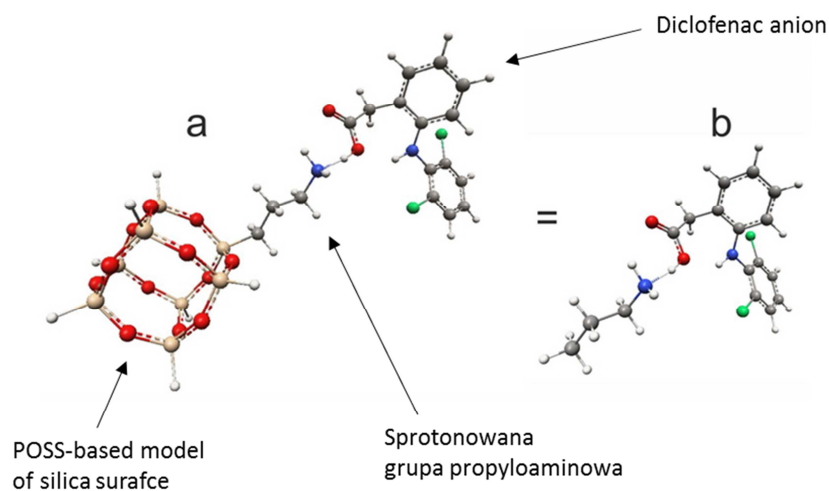
---

<sup>8</sup> W badaniach opisanych w pracach H6, H7, H10-H12 użyto rozpuszczalnej w wodzie soli sodowej diklofenaku, dla uproszczenia nazywanej w autoreferacie diklofenakiem lub DCL. Wybór diklofenaku jako substancji modelowej wynika z faktu, iż jest jednym z najbardziej wszechobecnych farmaceutyków w środowisku, w przeszłości wpisanym przez Komisję Europejską na *Watch List for emerging water pollutants* w ramach Dyrektywy Wodnej [41].

<sup>9</sup> pKa diklofenaku wynosi 4,15, co oznacza iż powyżej tego pH przeważającą formą będzie forma zdysocjowana (rozpuszczalna w wodzie), zaś poniżej tego pH – forma niezdisocjowana (nierozpuszczalna w wodzie).

wprowadzono poprzez współkondensację TEOS z trzema różnymi monomerami: APTS, TMPD i TMPT. Pojemności te wynosiły odpowiednio: 430, 682 i 925 mg g<sup>-1</sup>. Są to jedne z najwyższych pojemności adsorpcyjnych, jakie można odnaleźć w literaturze nie tylko dla adsorbentów krzemionkowych ale dla całej gamy adsorbentów. Materiały funkcjonalizowane grupami tiocyjanowymi i pirydynowymi również miały bardzo wysokie pojemności adsorpcyjne (odpowiednio 367 i 512 mg g<sup>-1</sup>), co w przypadku tego ostatniego (tj. K05) skłoniło mnie do dalszych badań, których wyniki zostały zawarte w pracy H7 (*vide infra*). Kinetyka adsorpcji diklofenaku była bardzo szybka: z reguły czas równy kilkunastu minutom był wystarczający do zaadsorbowania ponad 90% równowagowej ilości DICL. Tak szybka kinetyka jest rezultatem obecności mezoporów, które zapewniają szybką dyfuzję jonów DICL do miejsc adsorpcyjnych.

W celu wyjaśnienia mechanizmu adsorpcji przeprowadzono obliczenia kwantowo-chemiczne, które pokazały, iż aniony diklofenaku tworzą stabilne wiązania wodorowe ze sprotonowanymi grupami funkcyjnymi (tj. aminowymi i pirydynowymi), podczas gdy w przypadku grup, które nie są sprotonowane (np. tiolowe czy nitrylowe) energia stabilizacji jest dużo mniejsza. Wykazano, iż sprotonowanie grup funkcyjnych jest kluczowe dla utworzenia stabilnych wiązań wodorowych z anionami DICL, ponieważ zwiększa powinowactwo DICL<sup>-</sup> do sprotonowanej grupy w porównaniu z wodą (oddziaływanie jon-jon jest silniejsze niż jon-dipol). Wartym zauważania jest, iż przeprowadzone obliczenia teoretyczne dowiodły, iż nie ma potrzeby uwzględnienia wpływu samej krzemionki na wyżej opisane reakcje, co pozwoliło na znaczne uproszczenie modelu. Zostało to przedstawione na Rys. 9.



**Rys. 9.** Grupa propyloaminowa przyłączona do modelowej powierzchni krzemionkowej typu POSS (z ang. *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*) oddziałującej z DICL (a) wykazuje zasadniczo taką samą strukturę i energetykę jak sama grupa propyloaminowa oddziałująca z DICL (b) [H6]

Zaproponowany mechanizm został potwierdzony poprzez dokładną analizę widm w podczerwieni w pracach H6 i H7, jednakże nie wyjaśniał on faktu, iż ilości zaadsorbowanego diklofenaku w przypadku niektórych próbek (np. K02 czy K03) były o wiele wyższe niż wynikałoby to z całkowitej objętości porów dostępnej dla tej substancji. Wynika z tego, iż znaczna część diklofenaku musi być zaadsorbowana na zewnętrznej powierzchni na skutek elektrostatycznych oddziaływań pomiędzy dodatnio naładowaną powierzchnią (co potwierdziły wartości potencjału  $\zeta$  zmierzone w pracach H12 i H13) a anionami DICL. Zatem adsorpcja diklofenaku zachodzi na skutek dwóch komplementarnych mechanizmów: aniony mające bezpośredni dostęp do sprotonowanych grup (np. aminowych, tiocyjanowych czy pirydynowych) tworzą wiązania wodorowe, zaś inne aniony nie mające bezpośredniego dostępu do powierzchniowych grup funkcyjnych ulegają fizycznej adsorpcji na skutek elektrostatycznych oddziaływań dodatnio naładowaną powierzchnią funkcjonalizowanych krzemionek.

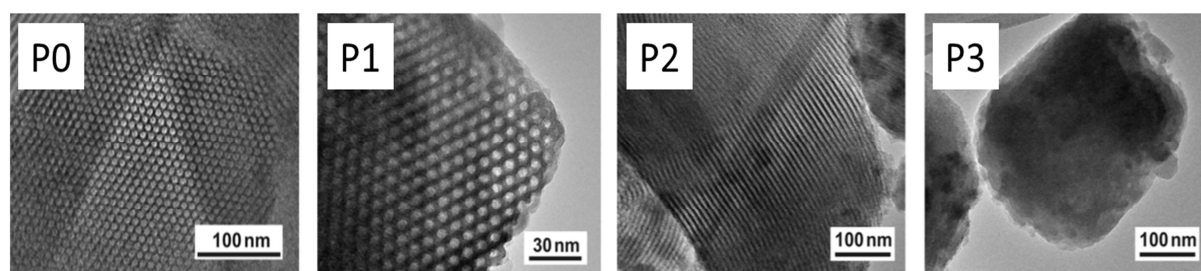
Opisane w pracy H6 badania w sposób jednoznaczny wykazały iż funkcjonalizowane mezoporowate materiały krzemionkowe mogą być stosowane jako skuteczne adsorbenty farmaceutyków, przede wszystkim z uwagi na swoje wysokie pojemności adsorpcyjne oraz szybką kinetykę adsorpcji. Jak zostanie wykazane w kolejnych pracach mogą one być także łatwo regenerowane i wielokrotnie używane w procesach adsorpcyjnych.

Zaskakująco wysoka pojemność adsorpcyjna uzyskana w dla materiału K05, funkcjonalizowanego grupami pirydynowymi stała się główną przesłanką do rozszerzenia tych badań w pracy H7, gdzie opisałem syntezę mezoporowatych materiałów funkcjonalizowanych PETS w trzech różnych proporcjach (19:1, 18:2 i 16:4)<sup>10</sup>. Parametry struktury porowatej, tj. powierzchnia właściwa i całkowita objętość porów, zmniejszały się wraz ze wzrostem ilości PETS, odpowiednio od 678 do 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> i od 0,87 do 0,26 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Uporządkowanie również malało wraz ze wzrostem ilości PETS, od uporządkowanego materiału P1 do całkowicie nieuporządkowanego P3, co jest również dobrze widoczne na zdjęciach TEM (Rys. 10). Skuteczność funkcjonalizacji grupami pirydynowymi była dość wysoka (75-87%), w porównaniu z tą, omówioną wcześniej dla grup aminowych (50-60%), co przełożyło się na wysokie stężenia tych grup w finalnych materiałach SBA-15 (0,61 do 1,89 mmol g<sup>-1</sup>). Były to pierwsze opisane w literaturze wyniki badań opisujących syntezę mezoporowatych materiałów krzemionkowych poprzez bezpośrednią współkondensację

<sup>10</sup> Próbką otrzymana przy stosunku monomerów 18:2 została już wcześniej opisana w pracy H6 jako próbka K05

TEOS i PETS. Materiały krzemionkowe funkcjonalizowane grupami pirydynowymi, były wcześniej znane, lecz nie zaproponowano sposobu ich syntezy opisanego przeze mnie w publikacji H7 a opartego na bezpośredniej współkondensacji TEOS i PETS.

Otrzymane materiały przetestowano jako adsorbenty diklofenaku – ich pojemności adsorpcyjne były bardzo wysokie i wynosiły od 274 do 632 mg g<sup>-1</sup>, zaś kinetyki adsorpcji bardzo szybkie: już po 30 minutach sorbenty były w stanie zaadsorbować 80-100% równowagowych ilości DICL. Mechanizm adsorpcji był taki sam jak ten, który zaproponowano w pracy H6, tzn. adsorpcja zachodziła na skutek tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy sprotonowanymi (co potwierdziły badania XPS) grupami pirydynowymi a anionami DICL. Mechanizm ten został dodatkowo potwierdzony dzięki szczegółowej analizie widm FTIR. Komplementarnym mechanizmem o niespecyficznym charakterze są elektrostatyczne oddziaływania pomiędzy dodatnio naładowaną powierzchnią krzemionki a jonami DICL.



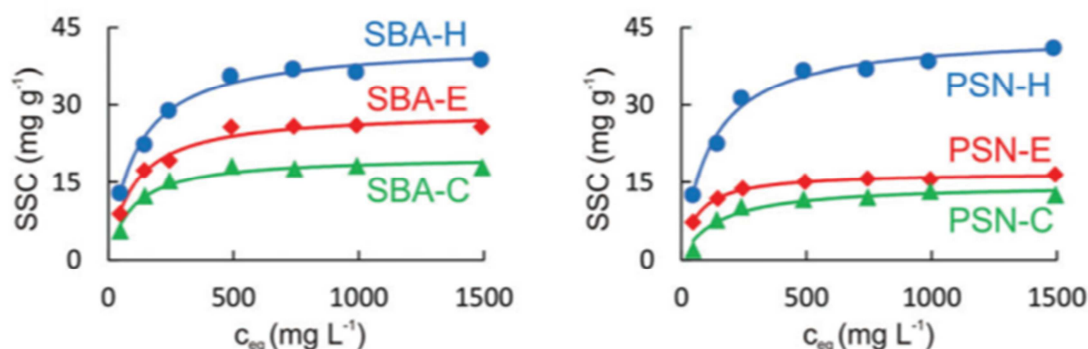
**Rys. 10.** Zdjęcia TEM dla materiałów P0-P3, będących przedmiotem badań w pracy H7

W pracy H8 porównałem trzy różne metody usuwania polimerów porotwórczych: (i) kopolimeru blokowego Pluronic P123, którego używam do syntezy materiałów SBA-15 oraz (ii) Pluronic F127, którego użyłem w tej pracy do syntezy nanorurek krzemowych, adaptując syntezy opisane w pracach M. Kruka (np. [39]). Moja hipoteza badawcza zakładała, iż konsekwencją różnych sposobów usuwania templatów będą różne właściwości końcowych materiałów, w szczególności struktura porowata i chemia powierzchni. Praca H8 jest jedyną pracą w cyklu habilitacyjnym, w której badałem wyłącznie czysto-krzemionkowe materiały<sup>11</sup>. Oprócz ekstrakcji etanolem i kalcynacji użyłem trzeciego sposobu usuwania polimeru: ekstrakcji 30% r-rm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, przy czym nie był to często opisywany w literaturze proces Fentona, oparty na generowaniu wolnych rodników HO<sup>•</sup>, co osiąga się poprzez dodanie do r-

<sup>11</sup> Pomimo, iż istnieje kilka sposobów usuwania matrycy polimerowej, w przypadku funkcjonalizowanych krzemionek ekstrakcja jest jedynym możliwym do zastosowania – pozostałe powodują nieodwracalną degradację grup funkcyjnych, dlatego w celu porównania kilku metod skupiłem się na czysto-krzemionkowych materiałach.

ru jonów niektórych metali (najczęściej  $\text{Fe}^{2+}$ ) [40]. W pracy H8 wybrałem prostszy sposób: krzemionka była traktowana przez mnie 30% r-em  $\text{H}_2\text{O}_2$  bez dodatku żadnych innych substancji, ponieważ założyłem, iż jej zdolności utleniające są wystarczające do utlenienia, degradacji i usunięcia polimeru, co było *de facto* kolejną hipotezą, jaką postawiłem w tej pracy.

Otrzymane rezultaty potwierdziły, iż każda z metod prowadzi do uzyskania materiałów o różnych właściwościach, co w szczególności dotyczy struktury porowatej i chemii powierzchni. Zaproponowana przeze mnie metoda z użyciem  $\text{H}_2\text{O}_2$  okazała się najbardziej efektywnym sposobem na usunięcie polimeru, co potwierdziła analiza elementarna. Ponadto, stężenie powierzchniowych grup silanolowych, również zależało od sposobu usuwania polimeru: w przypadku kalcynacji obserwowałem najniższe stężenie grup silanolowych, zaś w przypadku użycia  $\text{H}_2\text{O}_2$  – najwyższe. Adsorpcja L-histydyny silnie zależała od ilości grup silanolowych, dlatego najwyższe pojemności adsorpcyjne miały krzemionki, o najwyższym stężeniu tych grup na powierzchni (tj. traktowane  $\text{H}_2\text{O}_2$  próbki SBA-H i PSN-H, Rys. 11). Badania opisane w pracy H8 pokazały, iż usuwanie porotwórczego polimeru można traktować nie tylko jako ostatni niezbędny krok syntezy mezoporowatych materiałów krzemionkowych, ale także jako sposób na regulację ich struktury porowatej i chemii powierzchni.

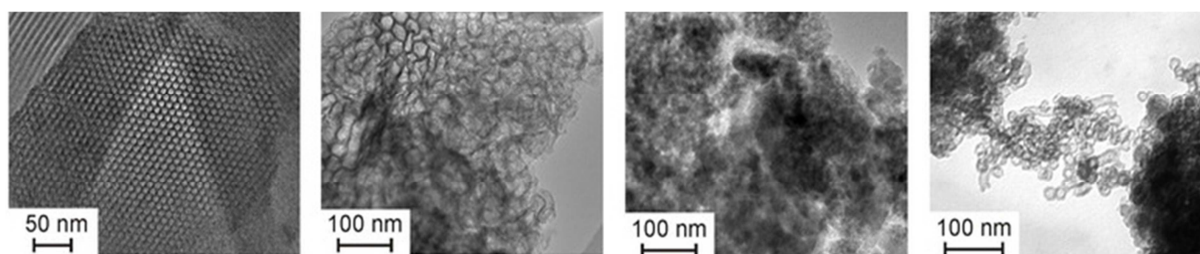


**Rys. 11.** Izotermy adsorpcji L-histydyny na materiałach będących przedmiotem badań w pracy H8

W pracy H9 zaproponowałem nową, nieopisaną wcześniej w literaturze metodę modyfikacji powierzchni grupami karboksylowymi opartą na reakcji powierzchniowych grup silanolowych z 2,2-dimetyol-1,3-dioksano-4,6-dionem, zwanym też kwasem Meldruma. W tym celu bogatą w grupy silanolowe próbkę SBA-H z pracy H8 poddałem reakcji graftingu z w/w reagentem, otrzymując mezoporowaty materiał sfunkcjonalizowany grupami karboksylowymi, co potwierdziłem m.in. dzięki badaniom XPS oraz FTIR. Struktura

porowata, uporządkowanie i morfologia nie zmieniły się w wyniku posyntezyowej modyfikacji, potwierdzając tym samym, że zaproponowana przeze mnie metoda może być stosowana do funkcjonalizacji powierzchni grupami karboksylowymi. Przekształcenie części grup silanolowych w karboksylowe miało zauważalny wpływ na adsorpcję dwóch modelowych białek: muramidazy i surowiczej albuminy wołowej. Obecność grup karboksylowych na powierzchni krzemionki pozwala bowiem na tworzenie wiązań wodorowych z grupami aminowymi białek oraz może zmieniać charakter oddziaływań elektrostatycznych, co ma wpływ na powstającą warstwę adsorpcyjną.

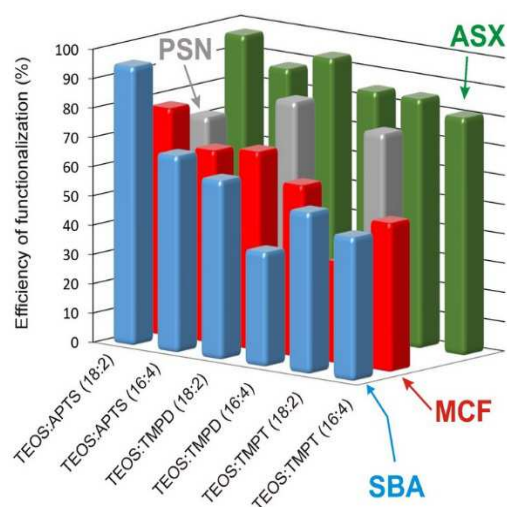
Jak wykazałem w pracy H6, krzemionki funkcjonalizowane grupami aminowymi cechują się największą skutecznością usuwania diklofenaku z r-rów wodnych, dlatego w pracy H10 znacząco rozszerzyłem badania nad tymi materiałami. Zsyntetyzowałem cztery różne typy materiałów mezoporowatych: typu SBA-15, piany mezokomórkowe (tzw. MCF) nanorurki krzemowe (PSN) i kserożele (ASX); wszystkie funkcjonalizowane trzema różnymi monomerami, zawierającymi grupami aminowe (APTS, TMPD, TMPT, por. Rys. 2) w dwóch różnych stężeniach (18:2 i 16:4). Zdjęcia TEM wybranych materiałów zostały przedstawione na Rys. 10 – wyraźnie widać, iż różnią się one morfologią, zaś wyniki niskotemperaturowej adsorpcji azotu pokazały, iż ich struktura porowata jest różna i silnie zależy od ilości i rodzaju funkcjonalizowanego trójalkoksylanu: wyższe stężenia grup aminowych zwykle prowadziły do mniej porowatych materiałów. Podobną zależność zaobserwowałem w odniesieniu do skuteczności funkcjonalizacji, która z reguły również malała wraz ze wzrostem ilości grup aminowych w mieszaninie reakcyjnej (wzrost ten był skutkiem większego stężenia danego monomeru, lub/i jego zamiany na inny, zawierający więcej grup aminowych). Co ciekawe, skuteczności funkcjonalizacji były różne dla różnych typów materiałów: najwyższe skuteczności przekraczające 80% zaobserwowałem dla kserożeli, podczas gdy dla wielu materiałów typu SBA-15 i MCF były one niższe od 60% – zostało to pokazane na Rys. 11.



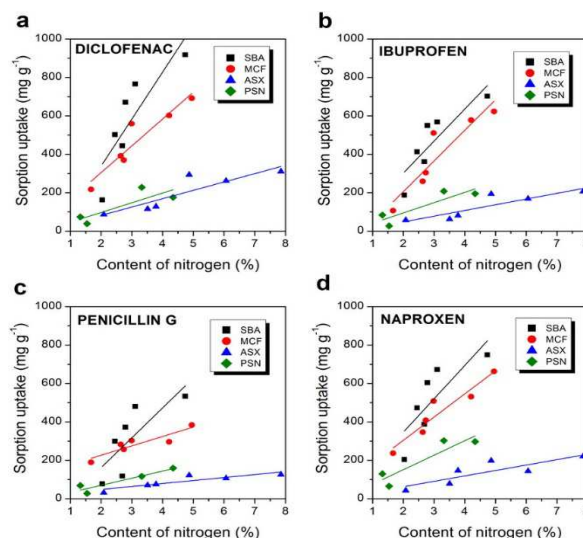
**Rys. 10.** Zdjęcia TEM dla wybranych materiałów, będących przedmiotem badań w pracy H10, od lewej kolejno: SBA-15, MCF, ASX i PSN



Zsyntetyzowane materiały zostały użyte jako sorbenty czterech różnych farmaceutyków: diklofenaku, ibuprofenu, naproksenu i penicyliny G – trzy pierwsze to powszechnie stosowane leki niesterydowe od działania przeciwzapalnym, natomiast ostatni to popularny antybiotyk. Użycie aż czterech różnych leków miało na celu wykazanie, iż otrzymane materiały mogą być efektywnymi adsorbentami szerokiej gamy farmaceutyków, a nie jedynie diklofenaku, czego w istocie udało się dowieść. Pojemności adsorpcyjne bardzo silnie zależały od ilości grup aminowych (określonej poprzez procentową zawartość azotu) na powierzchni, co pokazane jest na Rys. 12 – istnieje silna korelacja pomiędzy ilością grup aminowych a pojemnością adsorpcyjną dla wszystkich czterech farmaceutyków, co sugeruje opisany wcześniej mechanizm adsorpcji oparty zarówno na tworzeniu wiązań wodorowych jak i przyciągających oddziaływań o charakterze elektrostatycznym. Jest to o tyle ważne spostrzeżenie, że pozwala uogólnić wyniki badań adsorpcyjnych przeprowadzone przy użyciu jednego leku (w pracach H6, H7, H10-H12 stosowałem diklofenak) na szerszą grupę farmaceutyków.



**Rys. 11.** Skuteczność funkcjonalizacji dla badanych w pracy materiałów [H10]

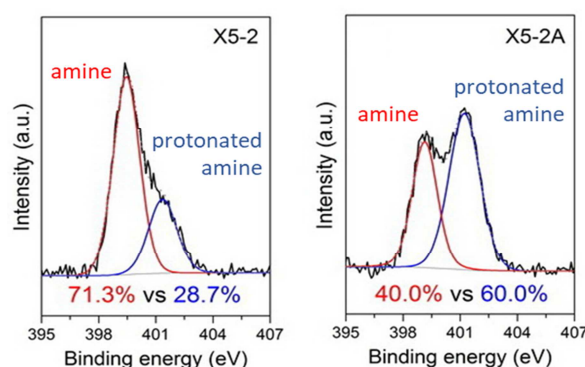


**Rys. 12.** Zależność pomiędzy pojemnościami adsorpcyjnymi badanych materiałów a zawartością azotu [H10]

W pracy H10 zamieściłem także wyniki badań nad możliwością regeneracji i wielokrotnego użycia otrzymanych sorbentów. Do badań tych użyłem próbki A6, która wykazywała najwyższą pojemność adsorpcyjną spośród wszystkich próbek. Całkowita

desorpcja farmaceutyków<sup>12</sup> była możliwa przy użyciu 0,9% r-ro NaCl, zaś po czterech cyklach adsorpcji/desorpcji próbka A6 wciąż wykazywała ponad 80% początkowej pojemności adsorpcyjnej względem wszystkich czterech badanych farmaceutyków. Otrzymane wyniki były niezmiernie ważne, ponieważ pokazały, iż oprócz wysokich pojemności adsorpcyjnych i szybkiej kinetyki adsorpcji funkcjonalizowane mezoporowate materiały krzemionkowe mogą być także w łatwy sposób regenerowane i ponownie stosowane, co przybliża możliwość ich użycia do usuwania farmaceutyków z wód i ścieków.

Jedną z zastanawiających obserwacji dotyczących wyników otrzymanych w pracy H10, był fakt, iż amorficzne kserożele krzemionkowe, pomimo najwyższej zawartości grup funkcyjnych, miały dość niskie pojemności adsorpcyjne w porównaniu z innymi typami materiałów (tj. SBA-15, MCF i PSN). Podejrzałem, iż przyczyną tego jest to, iż spora część grup aminowych nie jest sprotonowana, co w istocie potwierdziłem techniką XPS, pozwalającą m.in. na rozróżnienie pomiędzy sprotonowanymi a niesprotonowanymi formami azotu (Rys. 13).



**Rys. 13.** Zdekonwolowany sygnał C 1s dla kserożelu X5-2 przed sprotonowaniem grup aminowych (po lewej) i po protonacji (b) przy użyciu 1,75M HCl [H11]

Dlatego pracę H11 poświęciłem kserożelom sfunkcjonalizowanym grupami aminowymi oraz wpływowi szeregu parametrów (w tym protonowania grup aminowych) na strukturę, chemię powierzchni oraz właściwości adsorpcyjne otrzymanych kserożeli względem diklofenaku. Inną hipotezą, która skłoniła mnie do w/w badań jest fakt, iż wiele wcześniej opisanych w pracach H7, H8 i H10 badań pokazało, że to właśnie ilość powierzchniowych grup funkcyjnych bardziej niż stopień rozwinięcia struktury porowatej czy uporządkowania jest odpowiedzialna za wysokie pojemności adsorpcyjne funkcjonalizowanych materiałów

<sup>12</sup> Na widmach FTIR zregenerowanych próbek nie obserwowano sygnałów charakterystycznych dla danych farmaceutyków, co świadczy o całkowitym bądź niemal całkowitym usunięciu adsorbentu.

krzemionkowych. Dlatego też kserożele przy zapewnieniu odpowiedniej „aktywacji” grup aminowych, mogły okazać się równie dobrymi adsorbentami, co materiały otrzymywane metodą odwzorowania, pomimo słabiej rozwiniętej powierzchni właściwej i z reguły mniejszej całkowitej objętości porów.

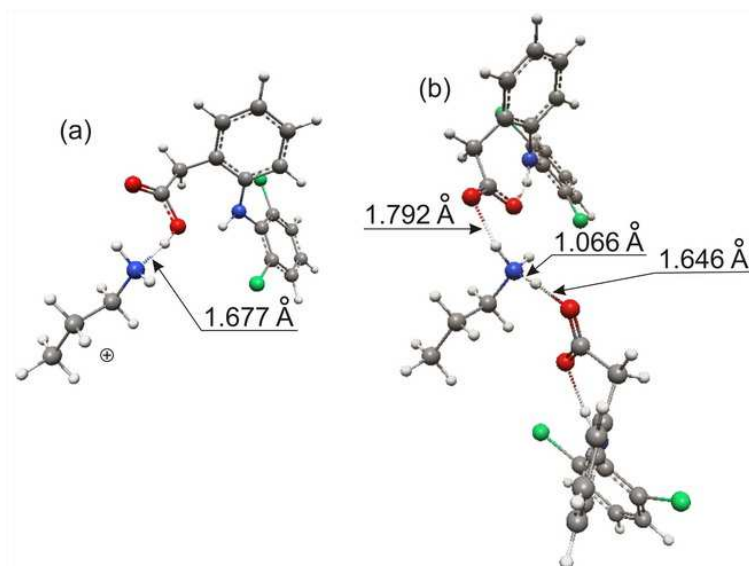
Opisane w pracy H11 rezultaty potwierdziły moją hipotezę: potraktowanie kserożeli 1,75 M r-rem HCl (czyli takim, którego używam do syntezy materiałów SBA-15, MCF i PSN) spowodowało, iż spora część grupa aminowych uległa sprotonowaniu (Rys. 13.) To z kolei przełożyło się na znaczący wzrost pojemności adsorpcyjnych wszystkich kserożeli względem diklofenaku, mimo iż aktywacja często powodowała degradację struktury porowatej, w skrajnych przypadkach prowadząc do nieporowatych materiałów. Mimo tego pojemności adsorpcyjne aktywowanych kserożeli (także tych nieporowatych) były nawet kilkukrotnie wyższe od pojemności adsorpcyjnych ich nieaktywowanych odpowiedników.

Czas starzenia żeli (2 dni vs. 30 dni) miał również znaczny wpływ zarówno na właściwości fizykochemiczne (przede wszystkim na strukturę porowatą) oraz pojemność adsorpcyjną względem diklofenaku. Przykładowo, pojemność adsorpcyjna nieaktywowanego kserożelu starzonego dwa dni X5-2 wynosiła  $87 \text{ mg g}^{-1}$ , podczas gdy wydłużenie czasu starzenia do 30 dni (kserożel X5-30) zwiększyło pojemność adsorpcyjną do  $210 \text{ mg g}^{-1}$ . Aktywacja obu kserożeli kwasem solnym, zwiększyła ich pojemności adsorpcyjne odpowiednio do 411 i  $457 \text{ mg g}^{-1}$ . Ta ostatnia wartość jest najwyższą pojemnością adsorpcyjną jaką zaobserwowałem dla badanych kserożeli i świadczy o tym, iż nieuporządkowane materiały otrzymane klasyczną metodą zol-żel, mogą być równie efektywnymi adsorbentami jak materiały syntetyzowane z wykorzystaniem metody odwzorowania.

W przypadku materiałów nieporowatych (gdzie liczba dostępnych grup aminowych jest pomijalnie mała) mechanizm adsorpcji opiera się wyłącznie o oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy anionami DICL a dodatnio naładowaną powierzchnią krzemionki. W przypadku materiałów porowatych (gdzie ilość dostępnych na powierzchni grup aminowych jest znacząca) adsorpcja zachodzi również na skutek specyficznych oddziaływań, tj. tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy anionami DICL a grupami aminowymi.

Obliczenia kwantowo-chemiczne (znacznie rozszerzone względem tych opisanych w pracy H6) potwierdziły, iż o ile możliwe jest utworzenie wiązania wodorowego pomiędzy anionem DICL a niesprotonowaną grupą aminową, o tyle energia stabilizacji tego wiązania jest znacząco mniejsza niż to ma miejsce w przypadku grupy sprotonowanej (dotyczy to

zarówno aminy pierwszorzędowej, jak i drugorzędowej). Ponadto wykazano, iż jedna sprotonowana grupa aminowa może tworzyć wiązania wodorowe z dwoma anionami diklofenaku, aczkolwiek z różną siłą, co przedstawiono na Rys. 14. Dodatkowo, wykazano, iż w przypadku monomerów TMPD i TMPT możliwa jest protonacja dwóch grup aminowych<sup>13</sup>. W przypadku TMPT najbardziej energetycznie korzystną konfiguracją jest sytuacja, w której sprotonowana jest terminalna pierwszorzędowa grupa aminowa oraz najbardziej oddalona od niej drugorzędowa grupa aminowa.



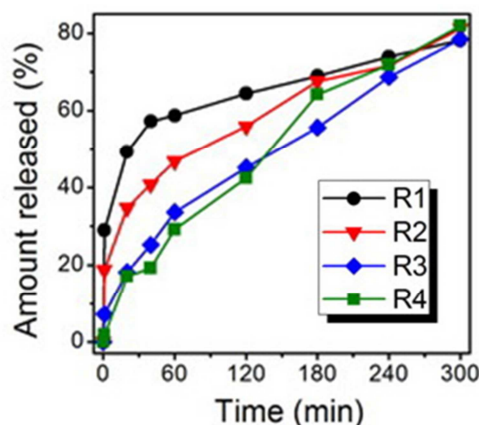
**Rys. 14.** Sprotonowana pierwszorzędowa grupa aminowa oddziałująca z jednym (a) oraz dwoma (b) anionami DCL [H11]

Eksperymenty adsorpcyjne w pracy H11 rozszerzyłem o badania wpływu czasu, pH, siły jonowej na pojemność adsorpcyjną, jak również badania desorpcyjne, tj. kinetykę i efektywność desorpcji oraz możliwość ponownego użycia sorbentów. Wykazałem, iż otrzymane kserożele mogą być regenerowane przy użyciu 0,9% r-ru NaCl w 40 °C i ponownie używane do adsorpcji diklofenaku. Pojemności adsorpcyjne obserwowane po pięciu cyklach adsorpcji/desorpcji były na poziomie 80% pierwotnych pojemności adsorpcyjnych (tj. tych obserwowanych w pierwszym cyklu). Pokazano również że kinetyka desorpcji ma różny charakter dla różnych kserożeli, co może mieć znaczenie w przypadku konstrukcji matryc do kontrolowanego dostarczania leków, opartych na funkcjonalizowanych kserożelach polisiloksanowych.

<sup>13</sup> Przyłączenie trzeciego jonu  $H_3O^+$  wymaga nakładu energii 92,1 kcal/mol, zatem pomimo faktu, iż trójkrotnie sprotonowany TMPT jest termodynamicznie bardziej stabilny niż  $TMPT + 3 H_3O^+$  to ze względów kinetycznych sprotonowanie wszystkich trzech grup aminowych nie jest możliwe.

Ostania praca w cyklu habilitacyjnym, H12, skupia się na materiałach otrzymanych przez współkondensację trzech różnych monomerów, co miało na celu zbadanie jak dodatek trzeciego monomeru – mostkowanego bistralkoksylanu wpływa na finalne właściwości materiału, zarówno jeśli chodzi o strukturę porowatą, chemię powierzchni jak i efektywność adsorpcji diklofenaku i możliwość jego późniejszej desorpcji. Otrzymane wyniki pokazały, iż obecność mostów fenylowych (próbki R3 i R4) prowadzi do materiałów bardziej porowatych, jednakże stopień funkcjonalizacji grupami aminowymi jest niższy, niż w przypadku materiału otrzymanego bez użycia mostkowanego bistralkoksylanu (próbka R1) oraz otrzymanego z dodatkiem BTESE (próbka R2). Niższa liczba powierzchniowych grup aminowych przełożyła się na niższe pojemność adsorpcyjne względem diklofenaku (R1: 842 mg g<sup>-1</sup>, R2: 809 mg g<sup>-1</sup>, R3: 608 mg g<sup>-1</sup>, R4: 394 mg g<sup>-1</sup>).

Otrzymane materiały charakteryzowały się różnymi profilami uwalniania/desorpcji diklofenaku: o ile w przypadku materiałów R1 i R2 zaobserwowano tzw. *burst effect*, czyli szybkie uwalnianie się zaadsorbowanej substancji w ciągu pierwszych sekund/minut, o tyle materiały R3 i R4 charakteryzowały się quasi-liniowym profilem uwalniania diklofenaku. Fakt ten może zostać wykorzystany w przyszłości do otrzymywania porowatych matryc do kontrolowanego uwalniania leków opartych na krzemionce.



**Rys. 15.** Kinetyka desorpcji (profil uwalniania) diklofenaku z próbek R1-R4 będących przedmiotem badań w pracy [H12]

### *c3. Podsumowanie i dalsze perspektywy badawcze związane z opisywaną tematyką*

Na podstawie uzyskanych wyników badań będących podstawą niniejszego osiągnięcia naukowego wykazałem, iż funkcjonalizowane mezoporowate materiały krzemionkowe mogą być używane jako adsorbenty jonów metali ciężkich i farmaceutyków, za czym w szczególności przemawiają: (i) wysokie pojemności adsorpcyjne, (ii) szybka kinetyka adsorpcji oraz (iii) możliwość regeneracji i ponownego użycia<sup>14</sup>. Ponadto mogą być stosowane jako układy do kontrolowanego uwalniania leków z uwagi na możliwość regulacji kinetyki uwalniania zaadsorbowanej substancji. W szczególności, za najważniejsze osiągnięcia naukowe uzyskane w wyniku przeprowadzonych badań uważam to że:

- udowodniłem, iż możliwa jest skuteczna współkondensacja dwóch lub trzech monomerów krzemionkowych prowadząca do uzyskania nanoporowatych materiałów krzemionkowych, mogących znaleźć zastosowania w procesach opartych na zjawisku adsorpcji;
- wykazałem, iż materiały typu SBA-15 oraz kserożele polisiloksanowe funkcjonalizowane grupami aminowymi są bardzo dobrymi adsorbentami jonów platyny oraz wyjaśniłem mechanizm ich adsorpcji;
- przeprowadziłem i opisałem syntezę nanoporowatych materiałów funkcjonalizowanych grupami pirydynowymi. Po raz pierwszy w literaturze dokonałem tego poprzez bezpośrednią współkondensację TEOS i PETS. Otrzymane materiały cechowały się bardzo dużymi pojemnościami adsorpcyjnymi względem diklofenaku, przekraczającymi 600 mg g<sup>-1</sup>;
- wykazałem, iż możliwa jest posyntezyowa modyfikacja materiałów krzemionkowych przy użyciu kwasu Meldruma, prowadząca do częściowego zastąpienia powierzchniowych grup silanolowych grupami karboksylowymi. Jako pierwszy w literaturze opisałem możliwość takiej funkcjonalizacji;
- dowiodłem, iż 30% r-r H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bez dodatku substancji inicjujących reakcje Fentona może być wykorzystany do usuwania matrycy polimerowej, a tak otrzymane materiały cechują się dużo większym stężeniem grup silanolowych niż materiały, w których matryca ta została usunięta poprzez kalcynację lub ekstrakcję;
- udowodniłem, iż funkcjonalizowane kserożele polisiloksanowe mogą być skutecznymi adsorbentami diklofenaku, zaś sprotonowanie powierzchniowych grup aminowych

---

<sup>14</sup> Ponowne użycie przetestowano w przypadku diklofenaku, jako modelowego farmaceutyku

odgrywa kluczową rolę w zwiększeniu pojemności adsorpcyjnych tych materiałów względem diklofenaku;

- opracowałem prosty sposób desorpcji zaadsorbowanego diklofenaku z funkcjonalizowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych oraz dowiodłem, iż materiały mezoporowate mogą być wielokrotnie wykorzystywane i regenerowane bez znaczącego spadku ich zdolności adsorpcyjnych;
- udowodniłem, iż cztery rodzaje nanoporowatych materiałów krzemionkowych (tj. SBA-15, MCF, PSN i ASX) charakteryzują się dużymi pojemnościami adsorpcyjnymi w odniesieniu do szerokiej grupy farmaceutyków. Wykazałem, że stężenie powierzchniowych grup funkcyjnych bardziej niż struktura porowata wpływa na ich pojemności adsorpcyjne;
- dowiodłem, iż możliwa jest regulacja kinetyki uwalniania diklofenaku poprzez zastosowanie odpowiedniego zestawu monomerów do otrzymania mezoporowatych materiałów krzemionkowych;
- przy pomocy metod kwantowo-chemicznych potwierdziłem mechanizm adsorpcji diklofenaku polegający na tworzeniu wiązań wodorowych pomiędzy powierzchniowymi sprotonowanymi grupami aminowymi a anionami DICL;
- wykazałem także, że oprócz adsorpcji chemicznej (tj. tworzenie wiązań wodorowych) znacząca część farmaceutyków ulega adsorpcji fizycznej na skutek oddziaływań o charakterze elektrostatycznym.

Dalsze kierunki badań jaki mam zamiar prowadzić w tematyce funkcjonalizowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych obejmują:

- zastosowanie materiałów typu SBA-15 i PSN do adsorpcji farmaceutyków w reżimie dynamicznym. Przedstawione w niniejszym autoreferacie wyniki dotyczące adsorpcji w reżimie statycznym farmaceutyków są niezwykle obiecujące, ale właściwości adsorpcyjne powinny zostać potwierdzone również w reżimie dynamicznym. Z uwagi na prawdopodobne duże opory przepływu przez złożę adsorbentu złożone z drobnych cząstek, konieczna będzie uprzednia granulacja materiału krzemionkowego tudzież naniesienie na odpowiedni nośnik. Mam zamiar podjąć się tego zadania badawczego po powrocie ze stypendium na Universidad de Granada, tj. w marcu 2020r.;
- kontrolowane uwalnianie zaadsorbowanych farmaceutyków. W pracach H11-H12 wykazałem, że możliwa jest desorpcja uprzednio zaadsorbowanego diklofenaku

poprzez zwiększenie siły jonowej roztworu. Zastosowany do tego celu 0,9% r-r NaCl nie został użyty przypadkowo – symuluje on bowiem jeden z najprostszych płynów ustrojowych. W przyszłych badaniach chciałbym skupić się zarówno na określeniu kontrolowanej kinetyki desorpcji modelowych leków w roztworach symulujących inne płyny ustrojowe, jak również na modulacji szybkości uwalniania leku poprzez pokrycie mezoporowatej krzemionki warstwą biokompatybilnego polimeru. Tego zadania mam zamiar podjąć się również bezpośrednio po moim powrocie ze stypendium im. Bekkera, tj. w marcu 2020r.

#### *c4. Literatura*

Do spisu włączono tylko wybrane pozycje literaturowe, związane z tematyką omawianą w autoreferacie. Stale rosnąca liczba prac o materiałach mezoporowatych, ich funkcjonalizacji i zastosowaniach w zasadzie czyni niemożliwym przedstawienie ich pełnego zestawienia.

- [1] R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, K.-L. Kratz, *Sci. Total Environ.* 225 (1999) 109–118.
- [2] Y. Yang, Y.S. Ok, K.-H. Kim, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, *Sci. Total Environ.* 596–597 (2017) 303–320.
- [3] J. Wang, S. Wang, *J. Environ. Manage.* 182 (2016) 620–640.
- [4] C. Mack, B. Wilhelmi, J.R. Duncan, J.E. Burgess, *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 264–271.
- [5] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 988–992.
- [6] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710–712.
- [7] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834–10843.
- [8] D. Levy, M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [9] A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban, *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 70–79.
- [10] H. Yoshitake, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4603–4610.
- [11] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, *Nature* 378 (1995) 159–162.
- [12] I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.* 193 (2000) 283–294.
- [13] J.F. Díaz, K.J. Balkus, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 2 (1996) 115–126.
- [14] M. Vallet-Regi, A. Rámila, R.P. del Real, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* 13 (2010) 308–311.
- [15] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036.



- [16] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* (80-. ). 279 (1998) 548–552.
- [17] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V.A. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11465–11471.
- [18] D.M. Ford, E.E. Simanek, D.F. Shantz, *Nanotechnology* 16 (2005) S458–S475.
- [19] Sujandi, E.A. Prasetyanto, S.-E. Park, *Appl. Catal. A Gen.* 350 (2008) 244–251.
- [20] I. Izquierdo-Barba, M. Colilla, M. Vallet-Regí, *J. Nanomater.* 2008 (2008) 1–14.
- [21] M. Vallet-Regí, M. Colilla, I. Izquierdo-Barba, M. Manzano, *Molecules* 23 (2017) 47.
- [22] D. Arcos, M. Vallet-Regí, *Acta Biomater.* 6 (2010) 2874–2888.
- [23] J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 213–221.
- [24] P. Xu, H. Yu, X. Li, *Anal. Chem.* 83 (2011) 3448–3454.
- [25] A. Dąbrowski, M. Barczak, N. V. Stolyarchuk, I. V. Melnyk, Y.L. Zub, *Adsorption* 11 (2005) 501–517.
- [26] M. Mureseanu, A. Reiss, I. Stefanescu, E. David, V. Parvulescu, G. Renard, V. Hulea, *Chemosphere* 73 (2008) 1499–1504.
- [27] R.I. Nooney, M. Kalyanaraman, G. Kennedy, E.J. Maginn, *Langmuir* 17 (2001) 528–533.
- [28] E. Da’na, *Microporous Mesoporous Mater.* 247 (2017) 145–157.
- [29] J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 213–221.
- [30] C.H. Tsai, W.C. Chang, D. Saikia, C.E. Wu, H.M. Kao, *J. Hazard. Mater.* 309 (2016) 236–248.
- [31] C.-H. Huang, K.-P. Chang, H.-D. Ou, Y.-C. Chiang, C.-F. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* 141 (2011) 102–109.
- [32] V.B. Cashin, D.S. Eldridge, A. Yu, D. Zhao, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4 (2018) 110–128.
- [33] J. Toufaily, B. Koubaissy, L. Kafrouny, H. Hamad, P. Magnoux, L. Ghannam, A. Karout, H. Hazimeh, G. Nemra, M. Hamieh, N. Ajouz, T. Hamieh, *Open Eng.* 3 (2013) 126–134.
- [34] T.X. Bui, H. Choi, *Chemosphere* 80 (2010) 681–686.
- [35] T.X. Bui, S.-Y. Kang, S.-H. Lee, H. Choi, *J. Hazard. Mater.* 193 (2011) 156–163.
- [36] T.X. Bui, V.H. Pham, S.T. Le, H. Choi, *J. Hazard. Mater.* 254 (2013) 345–353.
- [37] T.X. Bui, H. Choi, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 602–608.
- [38] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chemie Int. Ed.* 45 (2006) 3216–3251.
- [39] L. Huang, M. Kruk, *Chem. Mater.* 27 (2015) 679–689.
- [40] J. Kecht, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* 116 (2008) 123–130.
- [41] *Water Framew. Dir.* (2000/60/EC), [Http//Ec.Europa.Eu/Environment/Water/Water-Dangersub/Pri\\_substances.Htm](http://Ec.Europa.Eu/Environment/Water/Water-Dangersub/Pri_substances.Htm) (n.d.).

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych:

### **5a) Badania prowadzone przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora**

W niniejszym podrozdziale zwięźle omówiłem moją działalność naukową w okresie 2001-2003, tj. w okresie ostatnich dwóch lat studiów magisterskich oraz okresie 2004-2007, kiedy to byłem zatrudniony na stanowisku asystenta i jednocześnie przygotowywałem swoją rozprawę doktorską, której obrona odbyła się we wrześniu 2007 r.

Na III roku studiów zdecydowałem, iż pracę magisterską będę wykonywał w Zakładzie Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii UMCS. IV rok studiów zajęło mi zapoznanie się z oprogramowaniem używanym do obliczeń kwantowo-chemicznych (PQS i HyperChem). Przygotowywanie materiału do pracy magisterskiej na ostatnim roku studiów zbiegło się w czasie z moim 9-miesięcznym wyjazdem na Universidad de Granada (Hiszpania) w ramach programu Erasmus, co *de facto* przyczyniło się do nakreślenia tematyki mojej przyszłej pracy magisterskiej. W Granadzie zostałem bowiem włączony do grupy prof. Andresa Parry-Sancheza, zajmującej się chemią produktów naturalnych. Podczas naszych wspólnych dyskusji okazało się, że symulacja teoretycznych widm  $^{13}\text{C}$  NMR wybranych związków z grupy seskwiterpenów byłaby użyteczna w celu ich identyfikacji w złożonych mieszaninach produktów, otrzymywanych w wyniku biotransformacji materiałów odpadowych generowanych podczas procesu produkcji oliwy z oliwek. Pod opieką prof. dr hab. Krzysztofa Wolińskiego oraz dr Piotra Borowskiego wykonałem symulację tych widm na różnych poziomach teorii (m.in. SCF, DFT/B3LYP, DFT/VAH), co stało się podstawą mojej pracy magisterskiej, a przy okazji utrwaliło mój warsztat naukowy związany z używaniem metod teoretycznych. Zdobyta wiedza w zakresie chemii obliczeniowej została wielokrotnie wykorzystana przeze mnie w latach późniejszych, również w przypadku prac H6, H11 i H12, stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego opisanego w niniejszym autoreferacie.

Po uzyskaniu stopnia magistra chemii, w lutym 2004r. zostałem zatrudniony w Zakładzie Chemii Teoretycznej UMCS i w zasadzie natychmiast rozpocząłem współpracę z grupą badawczą dra (a później profesora) Yuriy'a L. Zuba<sup>15</sup> z Instytutu Chemii Powierzchni Ukraińskiej Narodowej Akademii Nauk w Kijowie. Wielokrotne staże badawcze jakie odbyłem w tym ośrodku naukowym pozwoliły mi na opanowanie warsztatu naukowego związanego z syntezą i charakterystyką hybrydowych kserożeli, a wyniki tych badań zostały opublikowane w szeregu artykułów (publikacje B2–B5 i B8–B10, wskazane w załączniku

---

<sup>15</sup> Prof. Yuriy L. Zub zmarł w 2016 roku.

3a). Jednocześnie w 2007 roku rozpocząłem badania nad uporządkowanymi materiałami porowatymi. Poza tą tematyką byłem współautorem kilku prac o charakterze przeglądowym (B1, B7, B11, B12), oraz jednej pracy, w której mój udział był mniej istotny (B6). Jednakże dominujący i w zasadzie jedyny nurt moich badań prowadzonych przed uzyskaniem stopnia doktora związany był z porowatymi materiałami opartymi na krzemionce, sfunkcjonalizowanymi grupami aminowymi i tiolowymi, co zresztą stanowiło podstawę mojej rozprawy doktorskiej.

#### **5b) Badania prowadzone po uzyskaniu stopnia naukowego doktora**

O ile przed uzyskaniem stopnia doktora prowadzone przeze mnie badania dotyczyły materiałów krzemionkowych, funkcyjalizowanych grupami aminowymi i tiolowymi, o tyle po jego uzyskaniu uległy one znaczącemu rozszerzeniu, również dzięki współpracy z różnymi grupami badawczymi, zarówno z mojego macierzystego wydziału jak i spoza niego.

Przede wszystkim – oprócz kontynuacji badań nad kserożelami – postanowiłem skupić się na uporządkowanych mezoporowatych materiałach typu SBA-15 m.in. zbadać wpływ określonych monomerów na właściwości fizykochemiczne (m.in. porowatość, morfologia, chemia powierzchni, uporządkowanie) i adsorpcyjne (adsorpcja metali ciężkich i biomolekuł) końcowych materiałów. Badania te opublikowano m.in. w pracach H1-H12, a najważniejsze wnioski zostały omówione wcześniej w części 4c niniejszego autoreferatu. Dodatkowo byłem współautorem szeregu publikacji niewłączonych do cyklu habilitacyjnego, w których pojawia się zbliżona tematyka (m.in. A14, A20, A27-A32, M1, m4). Większość z nich powstała we współpracy z grupą badawczą profesora Yuriy'a L. Zuba.

W 2010 roku zostałem kierownikiem dwóch projektów, które przeorientowały moje zainteresowania badawcze w kierunku materiałów węglowych. Pierwszym z tych projektów był projekt badawczo-rozwojowy współfinansowany przez firmę ASTRIUM SAS (obecnie część koncernu AIRBUS) pt. *Improvement of carbon fiber-acrylate matrix interactions in electron beam-cured composites*. Firma ASTRIUM SAS jest jedną z największych europejskich firm sektora technologii kosmicznych i jednym ze światowych liderów, jeżeli chodzi o budowę pojazdów kosmicznych, satelitów telekomunikacyjnych i obserwacyjnych. Projekt miał na celu opracowanie nowych, bardziej wytrzymałych kompozytów opartych na włóknach węglowych i poliakrylanach, które ostatecznie zostałyby użyte do produkcji części do samolotów i rakiet (m.in. zbiorników na paliwo). Jednym z kluczowych warunków do stworzenia takich kompozytów o wyśrubowanych parametrach jest odpowiednia modyfikacja

powierzchni włókien węglowych, umożliwiającą z jednej strony lepszą adhezję obu komponentów, z drugiej zaś – nie osłabiającą właściwości mechanicznych oraz niespawalniającą procesu utwardzania. W wyniku realizacji w/w projektu zaproponowano kilka możliwych metod funkcjonalizacji spełniających powyższe warunki. Pomimo niezwykle interesujących wyników otrzymanych w wyniku tego projektu, umowa zawarta pomiędzy firmą ASTRUM SAS i UMCS mocno utrudniła możliwość publikacji otrzymanych rezultatów z uwagi na ich potencjał wdrożeniowy. Dlatego jedyną opublikowaną jak do tej pory publikacją jest praca A18. Umowa o poufności zawarta z firmą ASTRUM SAS nie pozwala mi także na opisanie w niniejszym autoreferacie konkretnych rezultatów.

Drugi projekt dotyczący materiałów węglowych to grant własny N N204 272639 finansowany przez MNiSW pt. *Nanoporowate uporządkowane materiały węglowe - synteza, charakterystyka oraz zastosowanie w technikach sorpcyjnych*. Projekt ten dotyczył syntezy uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych poprzez odwzorowanie trójwymiarowej struktury uporządkowanych materiałów krzemionkowych (w ten sposób z nanoporowatej krzemionki SBA-15 otrzymać można nanoporowaty węgiel CMK-3). Następnie, tak otrzymane mezoporowate węgle były odpowiednio funkcjonalizowane oraz testowane jako adsorbenty jonów metali ciężkich i farmaceutyków. Realizacja tego projektu zaowocowała pracami A13, A16, A19, A26, k3, k5, zaś badania dotyczące adsorpcji diklofenaku na funkcjonalizowanych węglach typu CMK-13 są aktualnie kontynuowane we współpracy z grupą badawczą prof. dr hab. Ryszarda Dobrowolskiego – w 2019r. planowane jest opublikowanie co najmniej jednej pracy prezentującej nowe wyniki. Ponadto – oprócz prac H4 i H5 wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego – opublikowaliśmy wspólnie szereg pracy dotyczących adsorpcji metali ciężkich (A3, A10, A16, k6) na materiałach krzemionkowych i węglowych.

W 2008 roku nawiązałem współpracę z grupą prof. Collete McDonagh z Dublin City University (Irlandia), dotyczącą syntezy i charakterystyki materiałów zol-żel opartych na krzemionce oraz ich wykorzystania jako sensorów optycznych. Kluczowym elementem tych badań była precyzyjna interpretacja danych uzyskanych w wyniku charakteryzacji właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów, w czym miałem znaczący udział. Wspólne badania zaowocowały jak do tej pory dwoma publikacjami (A19 i A26), pracą przeglądową (A11) oraz rozdziałem w książce (m1); część wyników nie została jeszcze opublikowana. Z uwagi na olbrzymie doświadczenie (zarówno naukowe jak i komercjalizacyjne) grupy prof. C. McDonagh w odniesieniu do sensorów optycznych,

w 2015 roku odbyłem dwumiesięczny staż finansowany przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (FNP) w Biomedical Diagnostics Institute, Dublin City University, dzięki któremu mogłem przyjrzeć się bliżej zagadnieniom związanym z komercjalizacją, transferem technologii i własnością intelektualną. Po moim powrocie złożony zostały do NCN wspólny projekt w ramach konkursu HARMONIA 7 (ID 343485), pt. *Synteza, charakterystyka i właściwości nowych wieloskładnikowych matryc zol-żel do chemicznych sensorów optycznych*, jednakże nie uzyskał on finansowania.

Tematyka wykorzystania porowatych materiałów zol-żel jako sensorów rozwijana była nie tylko w odniesieniu do opisanych w poprzednim paragrafie sensorów optycznych ale również elektrochemicznych, dzięki nawiązaniu współpracy z dr. hab. Katarzyną Tyszczyk-Rotko, prof. nadzw. UMCS z Zakładu Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej mojego macierzystego wydziału. Okazało się, że cienkie warstwy zolu, otrzymane w wyniku współkondensacji odpowiednich monomerów w wyraźny sposób poprawiają czułość detekcji w stosunku do oznaczanych metodą woltamperometrii strippingowej analitów. Ponadto prowadziliśmy wspólnie badania dotyczące odtwarzalnie osadzanego mediatora (Zn, Cd) na etapie przygotowania elektrod w celu zwiększenia ich powierzchni aktywnej (były one prowadzone z grupą badawczą prof. Karela Vytřasa z University of Pardubice w Czechach). Otrzymane wyniki zostały opublikowane w pracach A8, A9, A12, A17 i m2. Badania te były realizowane w ramach dwóch grantów, których kierownikiem była prof. K. Tyszczyk-Rotko, a w których ja byłem jednym z wykonawców: (i) grant Iuventus Plus nr IP2012 061472 finansowany przez MNiSW pt. *Elektrody modyfikowane błonką metalu osadzaną z wykorzystaniem funkcjonalizowanych polisiloksanów w analizie śladowej jonów metali ciężkich metodą woltamperometrii strippingowej* oraz (ii) grant HARMONIA nr 2013/08/M/ST4/00286 finansowany przez NCN pt. *Wysokopowierzchniowe materiały elektrodowe przygotowane z wykorzystaniem odtwarzalnie osadzanego metalicznego mediatora w analizie strippingowej jonów metali*.

W tym miejscu chciałbym również wspomnieć o niezwykle ciekawej inicjatywie dotyczącej czujników elektrochemicznych, którą zamierzałem rozwinąć we współpracy z jednym z ośrodków NASA. Otóż podczas mojego pobytu na Stanford University (USA) w ramach rządowego programu *Top 500 Innovators* odbyłem staż w NASA Ames Research Centre, podczas którego miałem okazję przyjrzeć się bliżej badaniom prowadzonym przez dr Bin Chen oraz dr Jessicę Koehne. Po moim powrocie do Polski złożyliśmy w 2014 wniosek do NCN o finansowanie projektu międzynarodowego pt. *Nowe sensory oparte na*

*nanomateriałach węglowych do elektrochemicznej analizy związków bioorganicznych* w ramach konkursu HARMONIA 6 (ID: 265414), który jednakże nie uzyskał finansowania na drugim etapie recenzji.

Od momentu, kiedy pod opieką dr Piotra Borowskiego (obecnie dr hab. prof. UMCS) napisałem swoją pracę magisterską, podejmowaliśmy się wspólnie szeregu projektów naukowych. Po obronie doktoratu w 2007r. nasza współpraca znacznie się rozszerzyła – dość wspomnieć, że prof. P. Borowski jest współautorem pięciu publikacji wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego; jednakże oprócz tego efektem naszej długoletniej współpracy są również prace A5, A22, A24, nie wchodzące w skład cyklu habilitacyjnego. Podjęliśmy się w nich teoretycznego opisu struktury różnego typu układów, skupiając się na teoretycznej symulacji widm FTIR i NMR szerokiej gamy polimerów (w tym krzemionkowych). Chciałbym w tym miejscu nadmienić, iż w przypadku pracy A5 inicjatorką podjętej tematyki badawczej była dr Agnieszka Kierys z Zakładu Adsorpcji wydziału Chemii UMCS.

Ponadto współpracowałem z naukowcami zarówno z mojej macierzystej uczelni jak i spoza niej, przy pojedynczych inicjatywach, które zaowocowały wspólnymi publikacjami, a w których mój udział był relatywnie niewielki, tj. prof. dr hab. Patrykiem Oleszczukiem (UMCS – praca A15), prof. dr hab. Stanisławem Pikusem (UMCS – praca M2), dr Januszem Fidelusem (IF PAN – praca A25). W tym ostatnim przypadku nasze wspólne badania miały szansę znacznie się rozwinąć dzięki projektowi złożonemu w ramach *Programu Badań Stosowanych* Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBR). Obaj bowiem zostaliśmy włączeni do projektu zgłoszonego przez Politechnikę Warszawską pt. *Technologia aktywnych optycznie drukowanych warstw przewodzących dla zastosowań fotowoltaicznych*, którego celem miała być synteza zol-żel odpowiednio domieszkowanych oraz dodatkowo sfunkcjonalizowanych nanocząstek opartych na  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$  zapewniających ich stabilne dyspersje w polimerach, które z kolei miały posłużyć jako matryce do produkcji drukowalnych warstw przewodzących do zastosowań fotowoltaicznych. Projekt ten niestety nie uzyskał dofinansowania z NCBR.

Spore przyspieszenie mojej kariery naukowej przyniósł rok 2017, w którym powróciłem do badań związanych z materiałami węglowymi, dzięki otrzymanemu stypendium Fulbrighta (tzw. *Fulbright Senior Award*). Pozwoliło mi ono odbyć 7-miesięczny staż badawczy w City College of New York w grupie prof. Teresy Bandosz, podczas którego zajmowałem się funkcjonalizacją oraz wykorzystaniem porowatych tkanin z aktywowanych włókien węglowych jako: (i) adsorbentów formaldehydu i etylosiarczku 2-chloroetylu (surogat gazu

musztardowego), (ii) elastycznych superkondensatorów, oraz (iii) materiałów fotoaktywnych. Ponadto prowadziłem badania dotyczące wykorzystania biowęgla otrzymanych z odpadów (pestki daktyli) jako superkondensatorów. Dotychczasowe badania zaowocowały jak do tej pory pięcioma wspólnymi publikacjami, tj. A1, A2, A4, A6 i A7, zaś kolejna jest w trakcie przygotowań. Aktualnie kontynuuję badania nad tkaninami węglowymi w swoim laboratorium: dotyczą one ich funkcjonalizacji i zastosowania jako adsorbentów farmaceutyków oraz jonów metali ciężkich (w tym drugim przypadku badania są prowadzone wspólnie z grupą badawczą prof. dr hab. Ryszarda Dobrowolskiego). Ponadto rezultaty badań opublikowanych w pracy A6 a dotyczących adsorpcji formaldehydu pokazały, jak ważna jest obecność na powierzchni określonych grup funkcyjnych. Dlatego też wraz z dr. hab. Piotrem Borowskim, prof. nadzw. UMCS podjęliśmy się próby opisu oddziaływań formaldehydu z poszczególnymi rodzajami grup funkcyjnych przy pomocy metod kwantowo-chemicznych, co jest kolejnym realizowanym przez nas wspólnie przedsięwzięciem naukowym.

W 2018r. Narodowa Agencja wymiany Akademickiej (NAWA) przyznała mi roczne stypendium im. Bekkera na realizację projektu badawczego pt. *Magnetic hydrogels for biomedical applications*, w związku z czym od 1 marca 2019r. przebywam na Uniwersytecie w Granadzie, uczestnicząc w badaniach związanych z otrzymywaniem kontrolowanych magnetycznie hydrożeli, które znajdują zastosowanie do regeneracji tkanek miękkich (takich jak np. mięśnie, rogówka czy wątroba). Hydrożele uwagi na swoje właściwości mechaniczne i reologiczne zbliżone do naturalnych tkanek są biomateriałami bardzo często wykorzystywanymi w inżynierii tkankowej. Znamiennym elementem badań prowadzonych w Granadzie jest to, iż dzięki obecności magnetycznych nanocząstek rozproszonych w hydrożelu możliwe jest uzyskanie dodatkowych właściwości (np. anizotropii), dzięki wymuszonej polem magnetycznym organizacji nanocząstek, co pociąga za sobą zmiany strukturalne całego tworzącego się hydrożelu. Wartym wspomnienia jest, iż zespół naukowców, z którym mam okazję współpracować w ramach opisywanego projektu dokonał już operacji regeneracji rogówki poprzez wszczepienie w jej miejsce tkanki sztucznie wyhodowanej z pomocą hydrożelu. Wszystkie prowadzone tu badania prowadzone są w ścisłej współpracy z Wydziałem Medycznym, dzięki czemu mogę m.in. poznać techniki badawcze, typowe dla nauk biomedycznych.

Opisane wyżej badania były podstawą przyznania mi wielu nagród: m.in. sześciokrotnie nagrody Rektora UMCS (najczęściej I stopnia) oraz stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców, które otrzymałem w 2013r.

**5c) Bibliometryczne podsumowanie dorobku naukowego**

Mój całosciowy dorobek w ujęciu scjentometrycznym na dzień 22.04.2019 przedstawia się następująco:

- Liczba publikacji dostępnych w bazach danych: WoS: **56**, Scopus: **60**
- Całkowita liczba cytowań (z dnia 22.04.2019): wg bazy WoS: **1166** wg bazy Scopus: **1281**
- Całkowita liczba cytowań bez autocytowań (z dnia 22.04.2019): wg bazy WoS: **1045**, wg bazy Scopus: **1135**
- Sumaryczny *impact factor* (z roku opublikowania) przed doktoratem: **25,821**
- Sumaryczny *impact factor* (z roku opublikowania) po doktoracie: **114,856**
- Sumaryczny *impact factor* (z roku opublikowania) przed i po doktoracie: **140,677**
- Indeks Hirscha: wg bazy WoS: **12**, wg bazy Scopus: **13**

Mariusz Barczak