

mgr inż. Klaudia Dymek

## Streszczenie

Praca doktorska opisuje badania skupiające się na wykorzystaniu sieci metaloorganicznych (MOF) jako adsorbentów dla toksyn mocznicowych oraz substancji psychoaktywnych takich jak amfetamina, metamfetamina, kokaina i MDMA, nośników leków dla lewofloksacyny (LVX), progesteronu (P4) i akryflawiny (ACF) oraz katalizatorów do reakcji utleniania. Interdyscyplinarny charakter pracy polega na połączeniu syntezy tych materiałów, ich charakterystyki oraz badaniu ich zdolności sorpcyjnych, profili uwalniania leków lub zdolności katalitycznych.

Część eksperymentalna dysertacji została podzielona na trzy podrozdziały. W pierwszej części pracy opracowano efektywne adsorbenty Zr-MOF dla toksyn mocznicowych: kwasu hipurowego i kwasu 3-indoloocetowego i substancji psychoaktywnych. Dla toksyn mocznicowych otrzymano serię materiałów UiO-66 wspartą syntezą modulatorową i grupami funkcyjnymi. Otrzymano 9 różnych materiałów o tej samej topologii różniących się powierzchnią właściwą, rozmiarami porów. Dodatkowo 4 materiały różniły się ilością grup aminowych. Takie podejście pozwoliło na uzyskanie maksymalnej pojemności sorpcyjnej dla obu toksyn mocznicowych. Zastosowanie dwóch skrajnych ilości grup aminowych (25 % i 100 %) w materiale UiO-66 bez użycia syntezy modulowanej pozwoliło na uzyskanie największej efektywności w przypadku sorpcji kwasu hipurowego. Dla kwasu 3-indoloocetowego oprócz wprowadzenia grup funkcyjnych do materiału, ważnym aspektem było zastosowanie kwasu solnego jako modulatora. Dla sorpcji substancji psychoaktywnych otrzymano serię Zr-MOF: NU-1000, UiO-67 i MOF-808. Przeprowadzone badania sorpcyjne pozwoliły na uzyskanie maksymalnej wynoszącej blisko 100% dla amfetaminy i kokainy przy zastosowaniu NU-1000 jako adsorbenta. Przeprowadzone badania fizykochemiczne oraz sorpcyjne wykazały, że istotny wpływ na zdolności sorpcyjne tych substancji ma stosunek wielkości porów materiałów do rozmiarów adsorbowanej cząsteczki.

W drugiej części pracy opracowano nośniki leków. Dla progesteronu przygotowano serię materiałów UiO-66, które otrzymano przy zastosowaniu różnych modulatorów. Dodatkowo, otrzymano materiał UiO-66 zawierający zmienną zawartość aminowych grup funkcyjnych i liczbę defektów strukturalnych. Otrzymane materiały UiO-66, UiO-66 25% HCl, UiO-66 NH<sub>2</sub>(75%) 25% HCl i UiO-66 Benz. były zróżnicowane pod względem parametrów strukturalnych, co pozwoliło na otrzymanie różnych wartości załadunku leku. Zauważono, że obecność grup funkcyjnych oraz użyty modulator również ma wpływ na szybkość uwalniania leku z kompozytu. Dodatkowo opracowano metodę otrzymywania kompozytu LVX@UiO-66 25% HCl@JEDWAB. Profile uwalniania leku z kompozytu LVX@UiO-66 25% HCl@JEDWAB nie odbiega znacząco od profilu uwalniania tej substancji z LVX@UiO-66 25% HCl. co może wskazywać, że dodanie jedwabnej matrycy nie zaburza procesu uwalniania LVX w kompozycie. Dla progesteronu przygotowano serię materiałów UiO-66 dla której zastosowano syntezę z modulatorem kwasem solnym w różnych stężeniach. Otrzymane materiały: UiO-66, UiO-66 12.5% HCl i UiO-66 25% HCl różniły się od siebie wielkością porów i powierzchni właściwej. Wzrost stężenia modulatora jednoznacznie wpłynął na zwiększenie powierzchni właściwej co pozwoliło na uzyskanie większej ilości ładunku leku w materiale. Profile uwalniania progesteronu z kompozytów nie wykazywały większych zmian.

Dla akryflawiny przygotowano serię materiałów Zr-MOF: NU-1000, UiO-67, UiO-66 25% HCl i MOF-808. Ze względu na zastosowanie materiałów o różnej topologii i rozmiarach porów otrzymani różne ilości załadunku leku do materiału. Dla kompozytów ACF@NU-1000 i ACF@UiO-67 zbadano wpływ pH środowiska na profil uwalniania leku. Zmiana środowiska z wody dejonizowanej do której była uwalniana akryflawina z kompozytów na PBS (pH=5,5) oraz SBF (7,4) spowodowała zmniejszenie zdolności jej uwalniania. Profil uwalniania akryflawiny z ACF@(UiO-67) do SBF wyraźnie odróżnia się od pozostałych profili uwalniania wskazując na to, że struktura UiO-67 jest bardziej wrażliwa na zmianę pH środowiska.

W trzeciej części pracy opracowano katalizatory do reakcji utleniania. Tą część również podzielono na trzy podrodział. W pierwszym otrzymano katalizatory MM-HKUST-1-son. i MM-HKUST-1-son.-def. (MM=Cu, CuPd) przy zastosowaniu ultradźwięków (son.) i wytrawianiu kryształów w końcowym etapie syntezy kwasem ortofosforowym (def.). Otrzymane dyfraktogramy nie wykazywały na obecność nonocząstek palladu na powierzchni

MOF, sugerując na wbudowanie się tego metalu w strukturę HKUST-1. Dodanie kwasu ortofosforowego nie wpłynęło na zmniejszenie krystaliczności próbek, a badania BET wskazują na otrzymanie mezoporowatej powierzchni. Przeprowadzono testy katalityczne reakcji utleniania cykloheksenu przy użyciu zsyntezowanych katalizatorów. Do głównych produktów tej reakcji należą: 2-cykloheksenol, 2-cykloheksenon, trans-1,2-cykloheksanediol i 3-cykloheksen-1-ol, a otrzymany stopień przereagowania wynosi prawie 50% dla Cu-HKUST-1-son., Cu-HKUST-1-son.-def., CuPd-HKUST-1-son. oraz 96% dla CuPd-HKUST-1-son.. W kolejnym podrozdziale osadzono na ceramiczne pianki materiały Cu-HKUST-1-kl. i CuPd-HKUST-1-kl. metodą solwotermalną. Analiza dyfraktogramów nie wykazała spadku krystaliczności naniesionych materiałów MOF na piany. Nie zauważono również dodatkowych refleksów wskazujących na obecność metalicznego palladu dla CuPd-HKUST-1-kl., co może wskazywać na wbudowanie się go do struktury MOF. Przeprowadzono testy katalityczne reakcji utleniania cykloheksenu i alkoholu benzylowego dla proszków MOF i MOF osadzonych na piankach. W przypadku reakcji utleniania cykloheksenu widać nieznaczne zmiany w stopniach konwersji reakcji dla materiałów w postaci proszków i osadzonych na piankach ceramicznych. Dla Cu-HKUST-1-kl. wartość stopnia konwersji spada z 75 % do 65 %, a dla CuPd-HKUST-1-kl. wzrasta z 62 % na 67 %. Dla reakcji utleniania alkoholu benzylowego widać znaczący wzrost stopnia konwersji dla katalizatorów z miedzią i palladem. W ostatnim podrozdziale otrzymano serię katalizatorów NP@Zr-MOF. Zsyntezowano UiO-66 przy użyciu 3 różnych modulatorów: kwasu octowego, kwasu solnego (w dwóch różnych stężeniach) i kwasu benzoowego oraz NU-1000. Nanocząstki miedzi, srebra i palladu zostały naniesione poprzez impregnację sonikowanych roztworów alkoholowych na materiały MOF i poddane badaniom fizykochemicznym i testom katalitycznym reakcji utleniania cykloheksenu. Impregnacja nie wpłynęła na stopień krystaliczności materiałów. Zastosowanie modulatora podczas syntezy oraz rodzaj metalu miał wpływ na rozmieszczenie nanocząstek i ich rozmiar co zostało potwierdzone zdjęciami TEM. Dla wszystkich katalizatorów w reakcji utleniania cykloheksenu uzyskano stopień konwersji wyższy niż 50%. Dla AgUiO-66 wynik ten wyniósł ok 96%.

Kraków, 6.08.2023

Klaudia Dymka