

Tytuł rozprawy doktorskiej: Kapsuły polimerowe z ciekłym olejowym rdzeniem jako potencjalne mikro– nanoreaktory chemiczne.

Streszczenie oraz cele pracy

Celem niniejszej pracy było otrzymanie dwóch typów nanomikroreaktorów chemicznych na bazie kapsuł polimerowych o ciekłych olejowych rdzeniach z możliwością ich kontrolowanego załadunku. Prowadzenie reakcji chemicznych w układach ograniczonych przestrzennie, takich jak kapsuły o objętościach attolitrowych inspirowane jest procesami przebiegającymi w układach biologicznych i pozwala nie tylko na kontrolę wielu reakcji jednocześnie oraz skorelowanie ich w danym miejscu i czasie ale przede wszystkim może prowadzić do zwiększenia selektywności i efektywności danych reakcji chemicznych poprzez zapewnienie lokalnego, wysokiego stężenia reagentów. Ograniczone przestrzennie środowisko może mieć również istotny wpływ na kinetykę oraz mechanizm reakcji i tym samym tworzy możliwość przeprowadzania reakcji poprzez niekorzystne energetycznie w roztworach ścieżki reakcyjne. Projektowanie i tworzenie nowych mikroreaktorów oferujących wachlarz nowych możliwości wydaje się być szczególnie istotne w zaawansowanej syntezie organicznej, biokatalizie czy aplikacjach środowiskowych związanych z oczyszczaniem środowisk wodnych.

Jako, że reaktory takie mogą mieć potencjalne zastosowanie w aplikacjach środowiskowych podczas ich projektowania **założono wykorzystanie pochodnych naturalnych polisacharydów (chitozanu oraz hialuronianu sodu)** ze względu na ich biodegradowalność i brak toksyczności dla środowiska. Hydrofobowo modyfikowane polisacharydy obecnie z

powodzeniem zostały już wykorzystane do enkapsulacji związków lipofilowych w aplikacjach biomedycznych dlatego też ich synteza przebiegała w oparciu o dostępną literaturę.

Pierwszy typ reaktorów opiera się o **enkapsulację magnetycznej emulsji umożliwiając tym samym magnetyczną nawigację kapsuł pomiędzy dwiema niemieszającymi się fazami i tym samym ponowny – cykliczny załadunek kapsuł żadaną substancją**. Możliwość **wielokrotnego ładowania kapsuł umożliwia cykliczne przeprowadzanie w ich rdzeniach reakcji chemicznych w tym fotoreakcji**, co wydaje się być przydatną cechą w przypadku aplikacji środowiskowych takich jak oczyszczanie wód poprzez neutralizację hydrofobowych, oleistych zanieczyszczeń organicznych. Superparamagnetyczne nanocząstki tlenków żelaza opłaszczone hydrofobową warstwą kwasu oleinowego otrzymane zostały z wykorzystaniem klasycznej metody współstrącania jonów żelaza(II) i żelaza(III) w środowisku zasadowym, w podwyższonej temperaturze. Z wykorzystaniem pomiarów VSM potwierdzony został superparamagnetyczny charakter otrzymanych nanocząstek, natomiast pomiary XRD wskazały, iż otrzymane SPIONy składały się głównie z ziaren maghemitowych. Zdyspergowane w kwasie oleinowym nanocząstki zostały następnie enkapsulowane w ciekłych olejowych rdzeniach kapsuł, których średnice hydrodynamiczne wynosiły ok. 600nm i które wykazywały długoterminową stabilność. Enkapsulacja nanocząstek magnetycznych wewnątrz rdzeni kapsuł potwierdzona została z wykorzystaniem skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej, a ich odpowiedź magnetyczna z wykorzystaniem mikroskopii sił magnetycznych. Celem potwierdzenia możliwości wykorzystania tak skonstruowanych kapsuł jako cyklicznych fotoreaktorów przeprowadzono proces magnetycznej nawigacji kapsuł pomiędzy dwiema niemieszającymi się fazami wodną i olejową wysyconą hydrofobową sondą fluorescencyjną, która następnie po wnikięciu do ciekłych rdzeni kapsuł poddano procesowi fotodegradacji. Procedura ta została następnie powtórzona. Proces ładowania kapsuł oraz fotoutleniania hydrofobowej sondy fluorescencyjnej potwierdzono

z wykorzystaniem mikroskopii konfokalnej oraz spektroskopii fluorescencyjnej.

Kontrola nad uwalnianiem i mieszaniem zawartości nano(mikro)reaktorów ma istotne znaczenie ze względu na możliwość sterowania przebiegiem reakcji chemicznej w czasie i przestrzeni. **Drugi typ otrzymanych reaktorów umożliwia ich fuzję dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym między kapsułami wytworzonymi z przeciwnie naładowanych polisacharydów.** Otwieranie porów membrany a nawet jej całkowita dezintegracja skutkująca uwolnieniem reagenta może być indukowana zmianami temperatury otoczenia nośnika, zmianą pH, siły jonowej czy wykorzystaniem bodźców zewnętrznych w postaci ultradźwięków czy promieniowania lasera. **Spontaniczna fuzja pozwala na połączenie i zmieszanie ciekłych olejowych rdzeni kapsuł umożliwiając przeprowadzenie wewnątrz takiego układu żądanej reakcji chemicznej bez konieczności stosowania bodźców zewnętrznych do wymuszenia fuzji.** W tym celu zsyntezowano przeciwnie naładowane polielektroly – hydrofobowo zmodyfikowany hialuronian sodu oraz hydrofobowo zmodyfikowany chitozan, z których następnie otrzymano kapsuły o ciekłych olejowych rdzeniach. Proces fuzji otrzymanych kapsuł został zoptymalizowany w oparciu o różne warunki siły jonowej i pH środowiska z wykorzystaniem mikroskopii konfokalnej, spektroskopii fluorescencyjnej oraz techniki dynamicznego rozpraszania światła. Otrzymane wyniki wskazały iż najlepszym środowiskiem fuzji kapsuł jest 0,15M roztwór chlorku sodu o pH 7. W tym też środowisku obiekty otrzymane poprzez fuzję kapsuł charakteryzują się średnicami hydrodynamicznymi o rozmiarach ok 400nm. W ciekłych olejowych rdzeniach kapsuł zenkapsulowane zostały barwniki fluorescencyjne takie jak perylen czy rodamina B, dzięki czemu proces fuzji kapsuł i mieszania się zawartości ciekłych olejowych rdzeni potwierdzony został z wykorzystaniem mikroskopii konfokalnej. Z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencyjnej obliczono wydajność transferu energii pomiędzy odpowiednimi parami zenkapsulowanych chromoforów (piren – perylen, 9-antarcenometanol – perylen) oraz oszacowano odległości między nimi.

Potwierdzając możliwość wykorzystania tak otrzymanych układów jako reaktorów chemicznych przeprowadzono modelową reakcję chemiczną zamykając w ciekłych olejowych rdzeniach odpowiednie reagenty, które uległy zmieszaniu i reakcji w wyniku fuzji kapsuł, co zostało potwierdzone z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencyjnej.

W przypadku reaktorów opartych o kapsuły z ciekłymi magnetycznymi rdzeniami jako modelowe reakcje wykorzystano reakcję fotoutleniania perylenu prowadzącą do otrzymania niefluorescencyjnych perylenochinonów, natomiast w przypadku reaktorów opartych o fuzję kapsuł reakcję między styrenem oraz 3,6-difenylo-1,2,4,5-tetrazyną (słaba fluorescencja) prowadzącą do otrzymania wysoce fluorescencyjnego produktu.