

## Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim

Autor: mgr Dominika Rapacz-Kinas

Tytuł: *Molekularnie wdrukowywane polimery jako sensory selektywne wobec S-metolachloru*

Niniejsza rozprawa doktorska *Molekularnie wdrukowywane polimery jako sensory selektywne wobec S-metolachloru* stanowi cykl siedmiu powiązanych tematycznie publikacji naukowych i wypełnia lukę w tematyce polimerów wdrukowywanych molekularnie z powinowactwem do S-metolachloru. Przeprowadzony przegląd literatury wskazał, że w obszarze obejmującym syntezę polimerów z odciskami molekularnymi selektywnymi wobec herbicydów w znikomym stopniu skupiono się na projektowaniu tzw. „*inteligentnych*” (ang. „*smart*”) sorbentów zgodnie z koncepcją „*zielonego wdrukowania molekularnego*”.

Ciągły rozwój cywilizacyjny oraz technologiczny stale przyczynia się do zwiększania stopnia zanieczyszczenia środowiska oraz pogorszenia stanu jakości wód. W wodach mogą być obecne szkodliwe substancje, takie jak leki, metale ciężkie, herbicydy, czy detergenty. Związki te bardzo często występują w śladowych ilościach, nawet w stężeniach rzędu  $\text{ng} \times \text{L}^{-1}$ , co sprawia, że tradycyjne metody analityczne mogą okazać się niewystarczająco czułe, a w konsekwencji tego – badana próbka wody może wydawać się pozornie czysta. Dlatego kluczowy jest etap przygotowania próbki do analizy. W ostatnich latach polimery wdrukowywane molekularnie są szeroko wykorzystywane w chemii analitycznej, ze względu na wysoce selektywną możliwość wiązania cząsteczki wybranego analitu. Te syntetyczne sorbenty naśladują naturalnie występujące enzymy, a mechanizm ich działania można opisać za pomocą znanego modelu zamka i klucza. Podczas syntezy na powierzchni matrycy polimeru tworzone są specyficzne miejsca wiążące, które są komplementarne kształtem, rozmiarem oraz obecnością grup funkcyjnych do cząsteczki docelowego analitu, podobnie jak konkretny klucz pasuje do właściwego zamka.

Mając na uwadze duże koszty analizy, związane z koniecznością posiadania drogiej aparatury pomiarowej oraz zatrudnienia wysoce wykwalifikowanego personelu, a także trudności w oznaczeniach rzeczywistego stężenia danego związku, celem rozprawy doktorskiej była synteza „*inteligentnych*” molekularnie wdrukowywanych polimerów, selektywnych wobec S-metolachloru, otrzymanych zgodnie z koncepcją tak zwanej „*zielonej chemii*”. W ramach realizacji niniejszej pracy otrzymano cztery rodzaje materiałów: blokowe polimery z odciskiem molekularnym reagujące na zmiany temperatury lub pH oraz sorbenty typu rdzeń–otoczka z warstwą molekularnie wdrukowanego polimeru, wykazującego odpowiedź na zmianę temperatury lub pH. Najistotniejszym zadaniem było opracowanie składu mieszaniny reakcyjnej. Dobór odpowiednich monomerów funkcyjnych, mających powinowactwo do cząsteczki wzorca, umożliwiające utworzenie stabilnych kompleksów prepolimeryzacyjnych, a także wyselekcjonowanie środka sieciującego i inicjatora reakcji oraz ustalenie wzajemnego stosunku molowego reagentów stanowiły kluczowe zadanie. Wybór był o tyle trudny, iż ograniczał się do związków chemicznych rozpuszczalnych w wodzie, która została

wykorzystana jako porofor. Dodatkowo, mimo szerokiego zastosowania S–metolachloru w opryskach przeznaczonych do zwalczania chwastów, jego ograniczona rozpuszczalność w wodzie stanowiła duże wyzwanie w przygotowaniu odpowiedniego stężenia wzorca.

W celu charakterystyki zsyntetyzowanych materiałów przeprowadzono badania kinetyki oraz izoterm sorpcji, a otrzymane dane dopasowano do odpowiednich modeli. Zoptymalizowano warunki sorpcji oraz desorpcji, zarówno w trybie statycznym, jak i dynamicznym – na kolumnach do ekstrakcji do fazy stałej. W celu weryfikacji skuteczności działania polimerów, proces sorpcji z powodzeniem przeprowadzono na próbkach rzeczywistych, pochodzących z rzeki oraz ze stawu, znajdujących się w pobliżu upraw kukurydzy. Sorbenty analizowano różnymi technikami badawczymi, wykorzystano, m.in.: spektroskopię w podczerwieni, skaningową mikroskopię elektronową, analizę termogravimetryczną oraz technikę dynamicznego rozpraszania światła, a także porozymetrię i chłonność wody.

Wyniki otrzymane w ramach realizacji rozprawy doktorskiej stanowią istotny wkład w rozwój badań nad syntezą i charakterystyką „*inteligentnych*” polimerów z odciskiem molekularnym selektywnych wobec S–metolachloru. Zaprojektowanie warunków reakcji zgodnie z koncepcją „*zielonej chemii*” – bez strat energii oraz w medium wodnym, a także stworzenie samoregenerujących się materiałów, zdolnych do kilkukrotnego wykorzystania, wpisuje się w zasady „*greenification*” dotyczące „*zielonego*” wdrażania molekularnego oraz przyczynia się do promowania ekologicznych i zrównoważonych technologii. Dalsze plany badawcze zostaną rozszerzone o nowe sorbenty o specyficznej selektywności w stosunku do określonych herbicydów w celu opracowania multifunkcyjnej kolumny SPE.