

## **„Modyfikowane związkami organicznymi mezoporowate krzemionki zawierające niob – synteza, charakterystyka i potencjalne zastosowanie”**

**Katarzyna Walczak-Zeidler**

**Stypendystka projektu pt. „Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski”, Poddziałanie 8.2.2 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki**

Postęp cywilizacyjny wymaga od nauki, aby dotrzymywała mu kroku, dostosowywała się do nowych warunków oraz proponowała nowe rozwiązania w każdej dziedzinie życia. Najlepszym tego przykładem jest szybki rozwój medycyny, który pociągnął za sobą poszukiwanie nowych leków, działających skutecznie i przez dłuższy okres czasu. Natomiast rozwój różnych gałęzi przemysłu wymaga dziś działań zgodnie z trendem „zielonej chemii”, czyli m. in. szuka nowych selektywnych katalizatorów ograniczających powstawanie produktów ubocznych czy używania dużej ilości rozpuszczalników.

Od czasu odkrycia materiałów mezoporowatych, pojawiła się ogromna ilość publikacji poświęconych różnym aspektom dotyczącym tych struktur, od dróg ich modyfikacji po różnorodne zastosowania. Możliwe okazało się wygenerowanie aktywności katalitycznej na drodze wprowadzenia heteroatomów lub metali przejściowych, np. atomu niobu do wnętrza macierzy krzemianowej. Natomiast wprowadzenie związków organicznych do macierzy krzemianowej spowodowało pojawienie się nowej właściwości materiału – hydrofobowości lub zawad przestrzennych. Stąd zrodził się pomysł na połączenie tych dwóch rodzajów modyfikacji w jednej strukturze. Pozwoliłoby to na otrzymanie potencjalnie bardzo obiecującego katalizatora lub adsorbenta, łączącego zalety charakterystyczne dla obu składowych.

Celem pracy doktorskiej było otrzymanie nowej klasy krzemianowych materiałów mezoporowatych, zawierających niob i związki organiczne wprowadzone w dwa położenia: do ścian szkieletu lub na powierzchnię wewnętrzną porów, a następnie przebadanie ich pod kątem potencjalnego zastosowania powyższych struktur w procesach katalitycznych oraz w medycynie.

Otrzymane struktury posiadające heksagonalnie uporządkowane pory należały do dwóch rodzin: SBA-15 (3D hex) oraz MCM-41 (2D hex). Do ich wnętrza wprowadzono kilka rodzajów grup organicznych: etylenowe i oktylenowe, które wbudowane zostały w ściany materiałów oraz: oktylowe, izobutyłowe, winylowe i fenyłowe, usytuowane w świetle porów. Modyfikowane materiały przebadane zostały za pomocą wielu metod fizyko-chemicznych, m.in. z użyciem promieni rentgenowskich (XRD, XRF), mikroskopii elektronowej (TEM) czy metod spektroskopowych (FTIR, UV-Vis). Potwierdziły one obecność charakterystycznie ułożonych heksagonalnych kanałów<sup>1</sup> w porów we wnętrzu materiałów oraz spadek uporządkowania struktur towarzyszący zwiększaniu ilości związków organicznych w krzemianowej matrycy.

Otrzymane modyfikowane mezoporowate krzemionki przebadane zostały w testowych reakcjach katalitycznych, a następnie badane były pod kątem ich zastosowania w reakcji utleniania kwasów tłuszczowych w celu otrzymania hydroksykwasów, pożądaných z punktu widzenia przemysłu kosmetycznego. Niestety reakcje testowe wykazywały albo wysoki stopień konwersji i słabą selektywność do pożądaných produktów reakcji (utlenianie cykloheksenu z użyciem nadtlenu wodoru) albo wzrost reaktywności wraz ze zmniejszaniem/zanikaniem obecności związków organicznych w strukturze (rozkład izopropanolu). Niobokrzemiany zawierające grupy organiczne, w porównaniu do struktur zawierających jedynie heteroatom, okazały się więc nie być dobrymi katalizatorami. Główną przyczyną może być obecność wewnątrz kanałów porów materiału właśnie związków organicznych, zwiększających występujące efekty dyfuzyjne. Wyniki reakcji utleniania kwasów tłuszczowych w celu otrzymania hydroksykwasów również nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Stąd droga poszukiwania innego zastosowania dla otrzymaných materiałów.

Zagraniczne doniesienia naukowe już od pewnego czasu interesowały się strukturami krzemianowymi jako materiałami do zastosowań biomedycznych. Rozważano je jako potencjalne implanty kości czy kontrasty (zdolność do selektywnej adsorpcji niektórych jonów), a nawet „inteligentne” nośniki substancji aktywných dla celów medycznych i kosmetycznych. Już pierwsze próby adsorbowania wewnątrz porów modyfikowanych krzemionek, zawierających zarówno niob jak i grupy organiczne, cząsteczek biologicznie czynnych dały zaskakująco dobre rezultaty. Do wnętrza porów wprowadzane były zarówno leki: ibuprofen, jak i witaminy: izotretynoina (kwas witaminy A). Poszukując idealnego nośnika badano zależność ilości zaadsorbowanej substancji czynnej oraz jej profilu uwalniania od takich czynników jak:

- rodzaj i ilości obecnej w strukturze części organicznej;

- położenie związku organicznego w materiale (ściany, kanały);
- typ struktury krzemianowej (MCM-41, SBA-15).

Badania wykazały, że wraz ze wzrostem długości łańcucha i ilości związków organicznych adsorbowana była większa ilość farmaceutyku. Grupy R działają prawdopodobnie jako blokady steryczne zatrzymujące we wnętrzu materiału wprowadzone cząsteczki leku/witaminy oraz w przypadku materiałów o strukturze SBA-15 – utrudniające lub ułatwiające im dostęp do mikroporów. Podobne zależności obserwowano również przy wyznaczaniu profilu uwalniania cząsteczek z porów materiału w buforach imitujących płyny ustrojowe. Dodatkowo obecny w materiałach niob powoduje utworzenie dodatkowych oddziaływań pomiędzy nim (heteroatom) a cząsteczkami aktywnymi, co przejawia się w wyższych wartościach absorpcji niż u materiałów czysto krzemianowych lub organokrzemianowych.

Dodatkowo profile uwalniania cząsteczek aktywnych z wnętrza modyfikowanych materiałów zbliżone są swym przebiegiem do wykresu funkcji eksponentyjnej, co jest szczególnie korzystne dla celów kontrolowanego uwalniania. Pozwala to wnioskować o możliwości potencjalnego zastosowania modyfikowanych niobem i związkami organicznymi struktur jako nośników substancji aktywnych.