

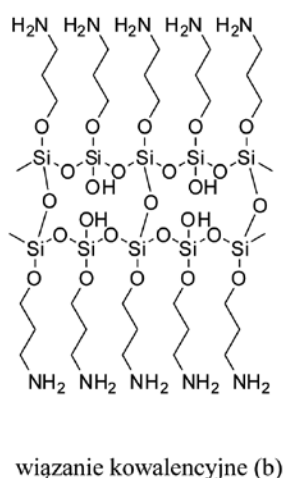
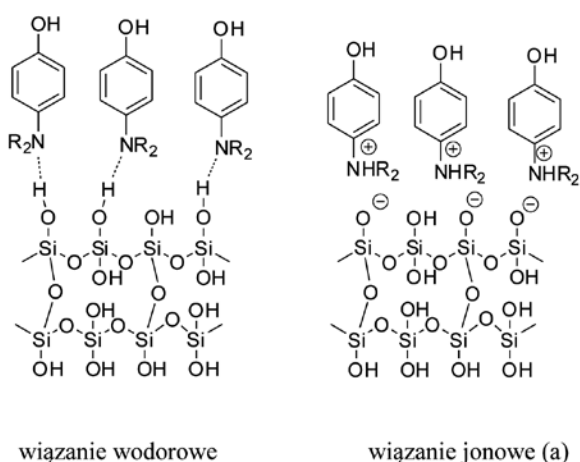
# Hybrydowe nieorganiczno-organiczne zmiatacze molekularne – synteza, właściwości, zastosowanie

Grzegorz SCHROEDER\*, Joanna KURCZEWSKA - Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 2, 81–88

## Wstęp

Materiały hybrydowe organiczno-nieorganiczne są to produkty, które otrzymuje się w wyniku połączenia organicznych i nieorganicznych związków chemicznych [1 ÷ 4]. Układy te stanowią coraz większy odsetek wszystkich materiałów użytkowych, ze względu na ich właściwości oraz niskie koszty otrzymywania. Cechą charakterystyczną tego typu materiałów jest to, że na poziomie molekularnym posiadają dobrze zdefiniowane właściwości, zdecydowanie różniące się od właściwości, jakie posiadają elementy, z których te indywidualia chemiczne się otrzymuje. Właściwości materiałów hybrydowych wynikają z jednej strony ze składników, z których się je otrzymuje, a drugiej strony – z powodu specyficznej budowy – tworzą nową jakość materiału, która decyduje o właściwościach całego układu.

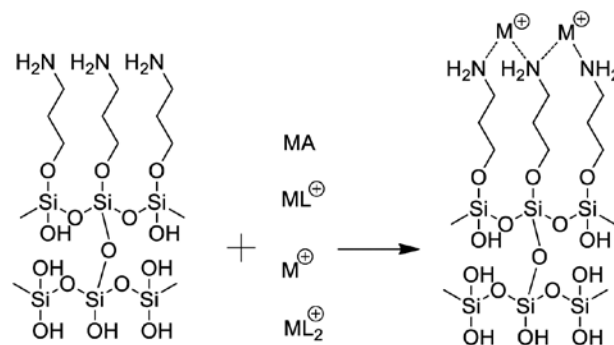


Rys. 1. Przykładowe materiały hybrydowe ze słabymi wiązaniami chemicznymi (a) i z wiązaniami kowalencyjnymi (b)

Autor do korespondencji:  
Prof. zw. dr hab. Grzegorz SCHROEDER, e-mail: schroede@amu.edu.pl

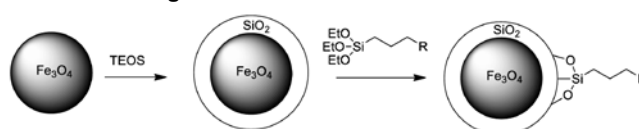
Kompozycje hybrydowe charakteryzują się nowymi unikalnymi właściwościami, które mogą być zdefiniowane przed procesem syntezy tego typu materiałów. W zależności od charakteru wiązania fragmentu organicznego z nieorganicznym, węglowym lub polimerowym wyróżniamy dwie klasy układów hybrydowych [2, 5, 6]. Klasę pierwszą tworzą układy, w których jednostki organiczne i nieorganiczne oddziałują poprzez wiązania wodorowe, wiązania jonowe, koordynacyjne lub poprzez siły van der Waalsa. Do drugiej klasy materiałów hybrydowych zaliczamy te materiały, w których jednostki połączone są wiązaniem kowalencyjnym.

Układy hybrydowe zbudowane z nierozpuszczalnego, nieorganicznego lub polimerowego nośnika, na którym za pomocą łącznika osadzono reaktywne grupy funkcyjne zdolne do wiązania analitów, są zaliczone do grupy zmiataczy molekularnych, o ile spełniają dwa warunki [7 ÷ 9]: analit w roztworze powinien być skutecznie, powyżej 90%, wiązany w czasie nie dłuższym niż 1 min przez grupy funkcyjne hybrydowego układu oraz na skuteczność wiązania nie może mieć wpływu forma (jon, para jonowa, kompleks, asocjat) występowania analitu w roztworze.



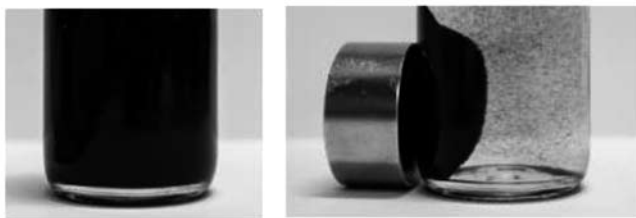
Rys. 2. Schemat reakcji działania zmiatacza molekularnego

Szczególną grupę hybrydowych materiałów stanowią układy zawierające w strukturze części nieorganicznej, węglowej lub polimerowej cząsteczki ferromagnetyczne, takie jak: tlenek żelaza, nano żelazo, kobalt czy nikiel [10 ÷ 14]. Układy takie, nazywane magnetycznymi hybrydowymi materiałami (magnetycznymi zmiataczami molekularnymi), zbudowane są najczęściej z rdzenia magnetycznego o średnicy 8–100 nm, otoczonego warstwą krzemionki. Przyjęcie w syntezie takiej procedury otrzymywania magnetycznych układów jest efektywniejsze w dalszym procesie funkcjonalizowania materiału, z tego powodu, że ilość grup funkcyjnych na powierzchni krzemionki znacznie przewyższa ilość reaktywnych grup funkcyjnych na powierzchni rdzenia magnetycznego. Ponadto rdzeń magnetyczny otoczony funkcjonalizowaną krzemionką nie oddziałuje z roztworem, co czyni go inertnym chemicznie i biologicznie.



Rys. 3. Magnetyczne zmiatacze molekularne z zewnętrzną warstwą funkcjonalizowanej krzemionki

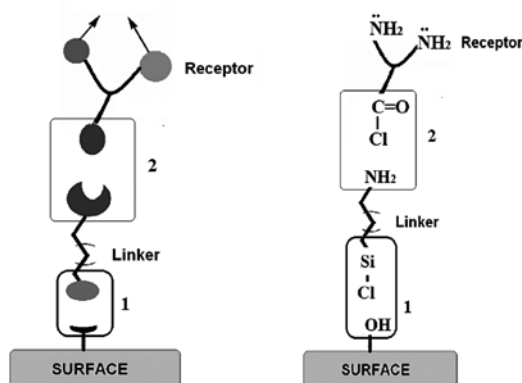
Magnetyczne hybrydowe materiały podatne są na działanie pola magnetycznego, co umożliwia ich transport, przemieszanie, wyodrębnianie z roztworów za pomocą stałych magnesów lub elektromagnesów. Dzięki tym możliwościom, układy te znalazły zastosowanie w syntezie chemicznej do usuwania wybranych produktów, zagęszczania produktów otrzymywanych z niskimi wydajnościami, a także w analizie chemicznej oraz medycynie do kontrolowanego zewnętrznym polem magnetycznym transportu bioaktywnych molekuł.



Rys. 4. Wpływ pola magnetycznego na magnetyczne hybrydowe materiały w wodnym roztworze

### Metody syntezy

Synteza hybrydowych materiałów oparta jest na dwóch kluczowych etapach [1 ÷ 3, 15 ÷ 19]. Pierwszym – polegającym na opracowaniu metod syntezy reaktywnych grup funkcyjnych podłoża nieorganicznego, węglowego czy polimerowego z terminalnymi podstawnikami linkera ( $X-CH_2-CH_2-CH_2-$ ) zakończonego reaktywnymi podstawnikami zdolnymi do tworzenia na drodze klasycznych reakcji organicznych o dużej wydajności dalszych molekuł czy biomolekuł, takich jak: białka, cukry, enzymy. Proces ten pod względem pokrycia nieorganicznej powierzchni monowarstwą organiczną kontrolowany jest sterycznie. Wielkość cząsteczek organicznych osadzanych w tym procesie na powierzchni determinuje procent obsadzenia monowarstwy organicznej na nośniku nieorganicznym. Drugi etap syntezy, umożliwiający otrzymywanie funkcjonalizowanych hybrydowych materiałów, związany jest z syntezą drugiej warstwy organicznej z wykorzystaniem terminalnych grup funkcyjnych monowarstwy. Proces ten prowadzony jest pod kątem zdefiniowanego wcześniej zastosowania hybrydowych materiałów. Dobór receptora molekularnego z reaktywnymi podstawnikami umożliwia otrzymanie „inteligentnego” materiału o określonych właściwościach. Podobnie jak w przypadku etapu pierwszego, efekty steryczne determinują ilość receptorów osadzonych na powierzchni materiału.

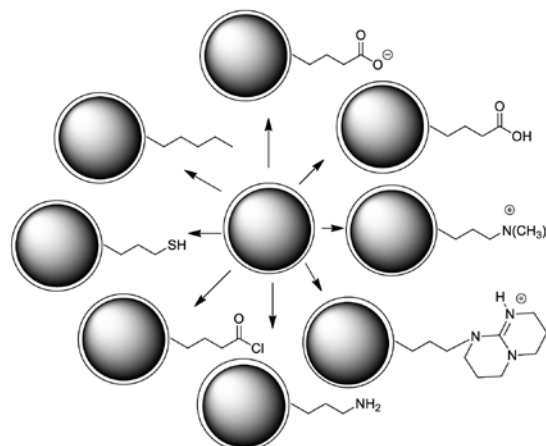


Rys. 5. Ogólna metoda otrzymywania hybrydowych materiałów z udziałem dwufunkcyjnego łącznika zdolnego do reakcji z fragmentem nieorganicznym [1] i receptorem molekularnym [2]

### Właściwości

Właściwości hybrydowych materiałów (zmiataczy) molekularnych zależą od wielkości, budowy i kształtu (kulki, igły, bloki, spirale) nośnika nieorganicznego, polimeru czy układu węglowego oraz od budowy, właściwości fragmentu organicznego, a także od jego stopnia obsadzenia na powierzchni stałej. Ta możliwość łatwej mo-

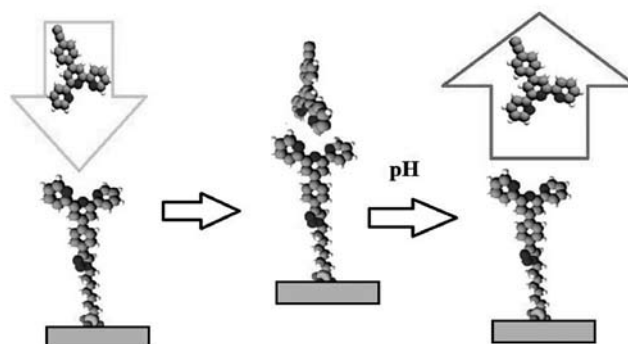
dyfikacji właściwości materiału czyni go wielofunkcyjnym materiałem o szerokim zastosowaniu praktycznym, do syntezy którego wykorzystuje się ograniczoną ilość komponentów.



Rys. 6. Przykłady funkcjonalizacji nośnika nieorganicznego w celu uzyskania różnych właściwościach materiału

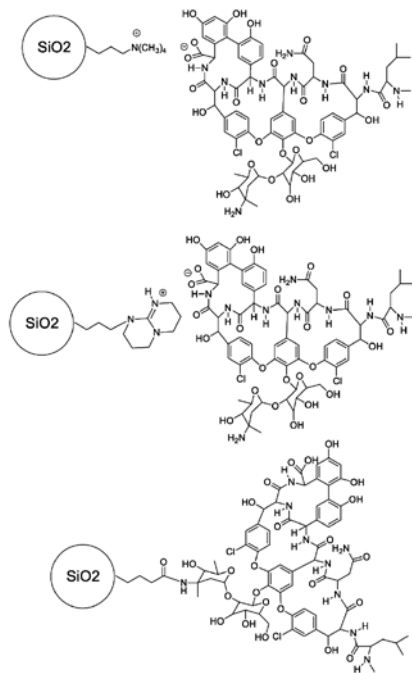
Metody syntezy zmiataczy molekularnych na bazie różnych materiałów nieorganicznych są bardzo precyzyjnie opisane zarówno w literaturze naukowej, jak i w patentach przemysłowych [1 ÷ 4]. Wiele hybrydowych materiałów jest również dostępna komercyjnie w relatywnie niskich cenach; można zatem stwierdzić, że synteza nie stanowi obecnie progu technologicznego ograniczającego zastosowanie tego typu materiałów. Ponadto corocznie w literaturze naukowej opisywanych jest wiele nowych funkcjonalnych materiałów hybrydowych, co znacznie poszerza już istniejącą gamę tego typu układów. Konsumentów produktów chemicznych nie są tak bardzo, jak chemików, zainteresowani syntezą nowych produktów. Ich zainteresowania sprowadzają się do cech, oddziaływania na środowisko naturalne i zdrowie ludzi, ceny oraz właściwości, jakie posiada nowy materiał, a nie do jego budowy. Hybrydowe nieorganiczno-organiczne zmiatacze molekularne, z powodu możliwości bardzo precyzyjnego przewidywania ich właściwości, są grupą materiałów, które znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach nauki, medycyny, ochrony środowiska i przemysłu.

Na poziomie molekularnym właściwości hybrydowych zmiataczy są określone poprzez właściwości grup terminalnych. To one decydują nie tylko o sposobie wiązania analitów, ale również o możliwości ich uwalniania w określonych zmieniających się warunkach środowiskowych (pH, siła jonowa, obecność enzymu, konkurencyjnego ligandu, temperatury). Proces wiązania analitów przez hybrydowe układy umożliwia nie tylko magazynowanie i transport bioaktywnych cząsteczek, ale również kontrolowane ich uwalnianie w określonych przewidywalnych warunkach środowiskowych [20 ÷ 24]. Schemat reakcji tworzenia kompleksów analit-zmiatacz molekularny oraz proces uwalniania analitów przedstawia Rysunek 7.



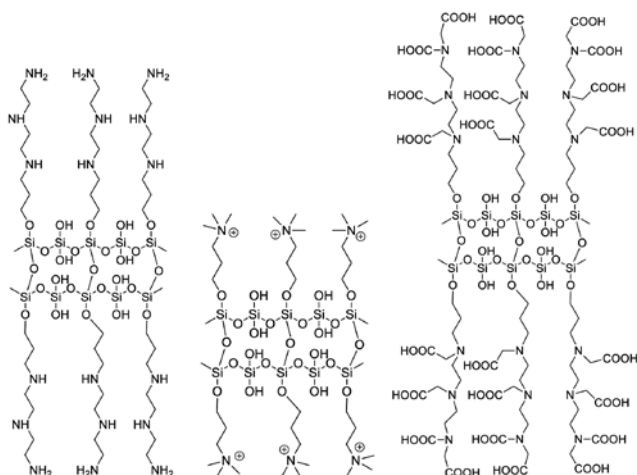
Rys. 7. Proces tworzenia kompleksów analit-zmiatacz molekularny oraz uwalniania analitów

Rysunek 8 przedstawia różne sposoby wiązania antybiotyku na modyfikowanej krzemionce, co umożliwi jego kontrolowane uwalnianie w różnych warunkach środowiska.



Rys. 8. Wankomycyna związana jonowo i kowalencyjnie z powierzchnią modyfikowanej krzemionki

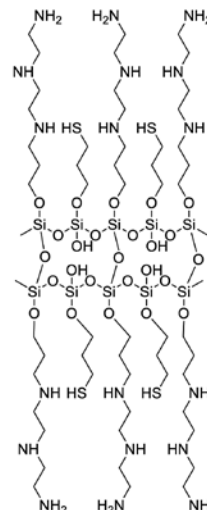
Jednym z istotnych problemów chemii analitycznej jest bezpośrednie oznaczanie śladowych składników mieszanin, których stężenia są poniżej progu wykrywalności stosowanej metody analitycznej. Zastosowanie do zateżnienia, przechowywania i transportu analitów selektywnych zmiataczy molekularnych w znacznym stopniu rozwiązuje ten problem. W pracy [25] przedstawiono metodykę oznaczania amin i kwasów karboksylowych w fazie ciekłej i gazowej oraz uniwersalną metodę oznaczania związków organicznych z zastosowaniem techniki spektrometrii mas z jonizacją DBDI (ang. *dielectric barrier discharge ionization*) przy użyciu do zateżnienia analitów selektywnych zmiataczy molekularnych, których przykładowe struktury przedstawia Rysunek 9.



Rys. 9. Zmiatacze molekularne stosowane do zateżnienia zasad i kwasów karboksylowych

Źródłem zanieczyszczenia gleb pierwiastkami toksycznymi jest przede wszystkim działalność przemysłu wydobywczego i przetwórczego rud metali nieżelaznych, energetyki oraz przemysłu chemicznego. Obecność w glebie zwiększonych stężeń pierwiastków toksycznych powoduje wymywanie ich do wód powierzchniowych i podziemnych, fitotoksyczność, ekotoksyczność oraz, w wyniku erozji wietrznej, zanieczyszczenie pyłowe. Zagrożenie dla człowieka

obecnością pierwiastków toksycznych w glebie wiąże się z włączaniem ich do łańcucha pokarmowego, w wyniku pobierania ich przez rośliny, potem przez zwierzęta, a w konsekwencji wzrostu ich zawartości w żywności. Badania hybrydowych funkcjonalizowanych krzemionek (Rys. 10) wykazały ich przydatność do trwałego wiązania jonów miedzi, ołowiu, cynku, kadmu oraz arsenu, niezależnie od formy ich występowania w glebie. Biorąc pod uwagę skuteczność tych preparatów, i niską cenę przemysłowych preparatów, wydaje się, że ten kierunek poprawy bezpieczeństwa żywności przy zastosowaniu hybrydowych zmiataczy jest uzasadniony [26, 27].



Rys. 10. Funkcjonalizowana krzemionka stosowana w ochronie środowiska dla wiązania jonów metali toksycznych

## Podsumowanie

Funkcjonalne materiały stanowią połączenie często występujących w skali nano, nieorganicznych lub organicznych, aktywnych komponentów. W celu uzyskania funkcjonalnych materiałów, niezbędna jest modyfikacja ich struktury za pomocą receptorów molekularnych, które zdolne są do selektywnego oddziaływania z określonymi związkami chemicznymi lub grupami związków. Ta nowa grupa materiałów o zdefiniowanych właściwościach otrzymywanych w wysokowydajnych reakcjach chemicznych otwiera nowe możliwości zastosowania związków chemicznych w: optyce, elektronice, przechowywaniu oraz konwersji energii, oraz jako aktywne membrany, aktywne powierzchnie, katalizatory i sensory.

## Podziękowanie

Badania były finansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu „Grant No. 2011/03/B/ST5/01573”.

## Literatura

1. Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L.: *Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market*. Chem. Soc. Rev. 2011, **40**, 696–753.
2. *Functional Hybrid Materials*. Ed. Gómez-Romero P., Sanchez C., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
3. *Hybrid Materials, Synthesis, Characterization, and Applications*. Ed. Kicelbick G., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
4. *The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials*. Ed. Rurack K., Martinez-Manez R., John Wiley & Sons, 2010.
5. Amosa M.K., Mohammed I.A., Yaro S.A.: *Sulphide Scavengers in Oil and Gas Industry - A Review*. Nafta 2010, **61**, 85–92.
6. Kainz Q.M., Reiser O.: *Polymer- and Dendrimer-Coated Magnetic Nanoparticles as Versatile Supports for Catalysts, Scavengers, and Reagents*. Accounts of Chemical Research, 2014, **47**, 667–677.
7. Hodges J.C.: *Covalent Scavengers for Primary and Secondary Amines*. Synlett, 1999, **1**, 152–158.
8. Sharma R., Dhingra S.: *Functionalized Silica Gel as Metal Scavenger, Sensor, and Catalyst*. LAP Lambert Acad. Publ. 2011.

9. Schroeder G.: *Wymiatacze molekularne, w Receptory Supramolekularne*. Red. Schroeder G. Beta Graf, Poznań 2007, 89–101.
10. Govan J., Gun'ko Y.K.: *Recent Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles as a Support for Homogeneous*. Catal. Nanomat. 2014, **4**, 222–241.
11. Kainz Q.M., Schätz A., Zöpfl A., Stark W.J., Reiser O.: *Combined Covalent and Noncovalent Functionalization of Nanomagnetic Carbon-Surfaces with Dendrimers and Bodipy Fluorescent Dye*. Chem. Mater. 2011, **23**, 3606–3613.
12. Wei S., Wang Q., Zhu J., Sun L., Lin H., Guo Z.: *Multifunctional composite core-shell nanoparticles*. Nanoscale 2011, **3**, 4474–4502.
13. Rostami A., Atashkar B., Moradi D.: *Synthesis, characterization and catalytic properties of magnetic nanoparticle supported guanidine in base catalyzed synthesis of  $\alpha$ -hydroxyphosphonates and  $\alpha$ -acetoxyphosphonates*. Appl. Cat. A 2013, **467**, 7–16.
14. Li Y., Zhang X., Deng C.: *Functionalized magnetic nanoparticles for sample preparation in proteomics and peptidomics analysis*. Chem. Soc. Rev. 2013, **42**, 8517–8539.
15. Lewandowski D., Bajerlein D., Schroeder G.: *Adsorption of hydrogen peroxide on functionalized mesoporous silica surfaces*. Struct. Chem. 2014, **25**, 1505–1512.
16. Kurczewska J., Schroeder G., Narkiewicz U.: *Copper removal by carbon nanomaterials bearing cyclam-functionalized silica*. Central Eur. J. Chem. 2010, **8**, 341–346.
17. Kurczewska J., Schroeder G.: *Silica surface modified by aliphatic amines as effective copper complexing agents*. Inter. J. Mater. Res. 2010, **101**, 1037–1041.
18. Gierczyk B., Schroeder G., Ceglowski M.: *New polymeric metal ion scavengers with polyamine podand moieties*. React. Funct. Polym. 2011, **71**, 463–479.
19. Kurczewska J., Schroeder G.: *The bifunctionality of silica gel modified with Congo red*. Central Eur. J. Chem. 2011, **9**, 41–46.
20. Kurczewska J., Lewandowski D., Olejnik A., Schroeder G., Nowak I.: *Double barrier as an effective method for slower delivery rate of ibuprofen*. Inter. J. Pharm. 2014, **472**, 248–250.
21. Krzymiński R., Kubiak T., Dobosz B., Schroeder G., Kurczewska J.: *EPR spectroscopy and imaging of TEMPO-labeled magnetite nanoparticles*. Curr. Appl. Phys. 2014, **14**, 798–804.
22. Song S.W., Hidayat K., Kawi S.: *Functionalized SBA-15 materials as carriers for controlled drug delivery: Influence of surface properties on matrix-drug interactions*. Langmuir 2005, **21**, 9568–9575.
23. Vallet-Regí M., Rámila A., del Real R.P., Pérez-Pariente J.: *A new property of MCM-41: Drug delivery system*. Chem. Mater. 2001, **13**, 308–311.
24. Kell A.J., Stewart G., Ryan S., Peytavi R., Boissinot M., Huletsky A., Bergeron M.G., Simard B.: *Vancomycin-modified nanoparticles for efficient targeting and preconcentration of gram-positive and gram-negative bacteria*. ACS Nano 2008, **2**, 1777–1788.
25. Smoluch M., Ceglowski M., Kurczewska J., Babij M., Gotszalk T., Silberring J., Schroeder G.: *Molecular Scavengers as Carriers of Analytes for Mass Spectrometry Identification*. Anal. Chem. 2014, **86**, 11226–11229.
26. Grzesiak P., Łukaszuk J., Hłyń T., Gabała E., Kurczewska J., Schroeder G.: *Zastosowanie odpadowej krzemionki funkcjonalizowanej silanami do sonifikacji pierwiastków toksycznych w glebie na terenach przemysłowych*. Przem. Chem. 2014, **93**, 1991–1996.
27. Grzesiak P., Łukaszuk J., Kurczewska J., Schroeder G.: *Zastosowanie funkcjonalizowanej krzemionki do immobilizacji pierwiastków toksycznych w glebie na terenach przemysłowych*. Przem. Chem. 2014, **93**, 1181–1185.

Prof. zw. dr hab. Grzegorz SCHROEDER – jest absolwentem Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii, kierunku chemia, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (1973). Doktorat z chemii uzyskał w 1977 r. Obecnie pracuje na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii. Jest autorem ponad 400 prac naukowych z zakresu: chemii supramolekularnej, nanotechnologii, chemii i ochrony środowiska, syntezy związków biologicznie aktywnych, spektroskopii NMR, FTIR, spektrometrii mas (ESI, MALDI), kinetyki w roztworach oraz procesów przemysłowych.  
e-mail: schroede@amu.edu.pl

Dr Joanna KURCZEWSKA – jest absolwentką Wydziału Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (2003). Od 2007 r. jest adiunktem w Zakładzie Chemii Supramolekularnej, Wydziału Chemii UAM. Współautorka ponad 50 prac naukowych. Aktualny obszar badań, to modyfikacja powierzchni nieorganicznych (magnetycznych i niemagnetycznych) za pomocą układów organicznych o zróżnicowanym zastosowaniu.

## Aktualności z firm

News from the Companies

### ZMIANY PERSONALNE

#### Zmiany w składzie Rady Nadzorczej PKN ORLEN

Nadzwyczajne Walne Zgromadzenie PKN ORLEN dokonało zmian w składzie Rady Nadzorczej Spółki. Z Rady Nadzorczej na wniosek Ministerstwa Skarbu Państwa odwołanych zostało pięciu jej Członków. Walne Zgromadzenie powołało pięciu nowych Członków w tym czterech z rekomendacji MSP i jednego z rekomendacji Akcjonariusza – Nationale-Nederlanden OFE. Liczebność składu Rady, wola zgromadzenia, została ustalona na 9 osób. Ze składu Rady odwołani zostali: Adam Ambrozik, Cezary Banasiński, Grzegorz Borowiec, Cezary Możejński oraz Leszek Pawłowicz. Do Rady Nadzorczej zostali powołani: Mateusz Henryk Bochacik, Adrian Dworzyński, Agnieszka Krzętowska, Remigiusz Nowakowski oraz Arkadiusz Siwko. (kk)  
(<http://www.orlen.pl/>, 29.01.2016)

#### Rezygnacja prof. Krzysztofa Jana Kurzydłowskiego ze stanowiska Dyrektora Narodowego Centrum Badań i Rozwoju

20 stycznia br. podczas Rady Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, Minister Nauki i Szkolnictwa Wyższego przyjął rezygnację prof. Krzysztofa Jana Kurzydłowskiego ze stanowiska dyrektora

NCBR. Jarosław Gowin podziękował Profesorowi za dotychczasowy wkład w rozwój polskiej nauki oraz zaangażowanie na rzecz rozwoju dialogu między środowiskiem nauki i biznesu. Nowy dyrektor zostanie wyłoniony w drodze konkursu na podstawie art. 4 ust. 1 ustawy z dnia 30 kwietnia 2010 r. o Narodowym Centrum Badań i Rozwoju oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 29 września 2010 r. w sprawie konkursów na stanowiska Dyrektora i zastępcy Dyrektora Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Do tego czasu pełnienie obowiązków dyrektora Minister powierzył dotychczasowemu zastępcy dyrektora Narodowego Centrum Badań i Rozwoju prof. dr hab. inż. Jerzemu Kątckiemu. Prof. dr hab. inż. Krzysztof Jan Kurzydłowski pełnił swoją funkcję od 1 stycznia 2011 r. (kk)  
(<http://www.nauka.gov.pl/>, 20.01.2016)

#### Zmiany w Zarządzie PKN ORLEN

Rada Nadzorcza PKN ORLEN powołała Pana Mirosława Kochalskiego na stanowisko Wiceprezesa Zarządu oraz Pana Zbigniewa Leszczyńskiego na stanowisko Członka Zarządu Koncernu. Jednocześnie z pełnienia dotychczasowej funkcji odwołany został Marek Podstawa, Członek Zarządu ds. Sprzedaży. (kk)  
(<http://www.orlen.pl/>, 8.02.2016)

Dokończenie na stronie 88