

Autor: mgr Marta Sosnowska
Promotorzy: prof. dr hab. Włodzimierz Kutner
prof. Francis D'Souza

Synthesis of new 2,2'-bisbithienylmethane and fullerene derivatives, and their application as functional monomers for preparation of recognition polymer films of chemosensors for selective determination of biologically significant compounds
(w tłumaczeniu na jęz. polski: *Synteza nowych pochodnych 2,2'-bisbitynylometanu i fulerenu i ich zastosowanie jako monomerów do budowy polimerowych warstw rozpoznających do selektywnego oznaczania związków o znaczeniu biologicznym*)

Przedstawiona rozprawa doktorska opisuje przygotowanie nowych monomerów funkcyjnych (FMs) i ich zastosowanie jako elementy rozpoznające w czujnikach chemicznych i biochemicznych do oznaczania substancji o istotnym znaczeniu biologicznym. Jeden z przygotowanych FMów zastosowano do przygotowania warstwy rozpoznającej biosensora do oznaczania oligonukleotydu o sekwencji zasad nukleinowych charakterystycznej dla wirusa HIV. W tym celu na powierzchni elektrody osadzono za pomocą elektropolimeryzacji potencjodynamicznej monomer zawierający w swojej strukturze biotynę. Następnie tak przygotowaną warstwę polimeru zmodyfikowano neutrawidyną, a w kolejnym etapie biotynowanym oligonukleotydem rozpoznającym. Następnie warstwę tę zastosowano jako element rozpoznający biosensorów z piezomikrogravimetrycznym (PM) i impedymetrycznym (EIS) przetwarzaniem sygnału chemicznego rozpoznawania na użyteczny sygnał analityczny. Wyznaczono parametry analityczne wykonanych biosensorów, w tym wykrywalność (50 nM i 0.5 pM) i liniowy zakres stężeniowy (od 50 do 600 nM i od 0.5 pM do 30 μ M, odpowiednio dla sensorów PM i EIS). Ponadto, opracowana metoda modyfikacji powierzchni neutrawidyną została wykorzystana do przygotowania polimeru molekularnie wdrukowanego mioglobiną. Wytworzony chemosensor impedymetryczny charakteryzował się liniowym zakresem stężeń od 10 do 500 ng/mL.

Co więcej, zaprojektowano i zsyntetyzowano osiemnaście nowych FMów. Szesnaście spośród nich to pochodne (2,2'-bisbitynylo)metanu natomiast dwa pozostałe były pochodnymi [C60]fulerenu. Podstawniki tiofenowe i fulerenowe umożliwiły przygotowanie polimerów za pomocą elektropolimeryzacji w warunkach, odpowiednio, utleniających lub redukujących. Każdy z przygotowanych FMów zawierał również podstawnik rozpoznający, aby zapewnić możliwość oddziaływania z szablonem. Oddziaływania te to oddziaływania prowadzące do wytworzenia wiązań jonowych, wodorowych, jak również oddziaływania π - π , van der Waalsa i słabe oddziaływania dyspersyjne.

Na podstawie wykonanych obliczeń kwantowo-chemicznych oceniono zdolność FMów do wiązania szablonów. W tym celu zoptymalizowano struktury kompleksów FMów z wybranymi szablonami wykorzystując teorię funkcjonału gęstości. Następnie obliczono zysk entalpii swobodnej towarzyszący tworzeniu kompleksu FMa z szablonem. Okazało się, że kompleksy te są trwałe, a zatem można je zastosować do przygotowania MIPów, jako elementy rozpoznające chemosensorów.

Wybrane FMy zastosowano do przygotowania chemosensorów do oznaczania ważnych bioanalitów, w tym 6-tioguaniny (leku chemoterapeutycznego), nikotyny (trucizny) i związków nitroaromatycznych (związków wybuchowych). Ponadto, na podstawie wcześniejszych wyników badań przeprowadzonych w Grupie Badawczej Warstw Molekularnych w IChF PAN, przygotowano chemosensor do oznaczania melaminy w celu oceny możliwości jego zastosowania do oznaczania melaminy w próbkach pasz. W chemosensorze tym wykorzystano spektroskopię rezonansu plazmonów powierzchniowych jako metodę przetwarzania sygnału chemicznego rozpoznawania na użyteczny sygnał analityczny.