

Warszawa, 30.05.2023 r.

Autor rozprawy doktorskiej: **Patrycja Łach**

Imię i nazwisko promotora: **prof. Włodzimierz Kutner**

Imię i nazwisko promotora pomocniczego: **dr inż. Maciej Cieplak**

Temat rozprawy doktorskiej w języku angielskim: **"Molecularly imprinted polymers in chemical sensors electrochemically recognizing chosen toxins using a 'gate effect'"**

Temat rozprawy doktorskiej w języku polskim: **„Polimery wdrukowane molekularnie w czujnikach chemicznych elektrochemicznie rozpoznających wybrane substancje toksyczne za pomocą 'efektu bramki'”**

### **Streszczenie rozprawy doktorskiej (w języku polskim)**

Opracowanie niezawodnych, szybkich, prostych i tanich procedur analitycznych do oznaczania substancji toksycznych to wciąż ogromne wyzwanie. Przykładem materiałów rozpoznających, które mogą sprostać temu wyzwaniu są polimery wdrukowane molekularne (ang. molecularly imprinted polymers, MIPs).

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia badania przeprowadzone w celu opracowania, wykonania i sprawdzenia działania czujników elektrochemicznych, w których jako jednostki rozpoznające zastosowaliśmy MIP-y do selektywnego oznaczania wybranych substancji toksycznych występujących w żywności i suplementach diety z wykorzystaniem "efektu bramki". Rozprawa obejmuje kilka wzajemnie powiązanych zagadnień.

W pierwszej części przedstawiliśmy badania uwięzione opracowaniem czujników elektrochemicznych z warstwami MIP-ów jako elementami rozpoznającymi, selektywnymi względem *N*-nitrozo-*L*-proliny (Pro-NO) i *p*-synefryny (SYN). Pro-NO i SYN zastosowaliśmy jako szablony wdrukowania molekularnego. Najpierw wybraliśmy najbardziej odpowiednie monomery funkcyjne (ang. functional monomers, FMs). W tym celu określiliśmy trwałość oddziaływań wybranych FM-ów, pochodnych tiofenu, z szablonami w kompleksie prepolimeryzacyjnym spontanicznie tworzącym się w roztworze do polimeryzacji, za pomocą modelowania kwantowo-chemicznego z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (ang. density functional theory, DFT). Z kolei kompleksy te posłużyły do osadzenia MIP-ów na przewodzących przetwornikach za pomocą polimeryzacji potencjodynamicznej. Następnie wyekstrahowaliśmy szablony z warstw MIP-ów. Całkowite usunięcie szablonów z MIP-ów potwierdziliśmy za pomocą woltamperometrii pulsowej różnicowej (ang. differential pulse voltammetry, DPV), elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (ang. electrochemical impedance spectroscopy, EIS) spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) i spektroskopii odbiciowo-absorpcyjnej o modulowanej polaryzacji w podczerwieni (ang. polarization-modulation infrared reflection-absorption

spectroscopy, PM-IRRAS). Morfologię osadzonych polimerów zobrazowaliśmy za pomocą mikroskopii sił atomowych (ang. atomic force microscopy, AFM). Tak przygotowanymi czujnikami oznaczyliśmy Pro-NO i SYN za pomocą DPV, EIS, mikrogravimetrii piezoelektrycznej (ang. piezoelectric microgravimetry, PM) i spektroskopii rezonansu plazmonów powierzchniowych (ang. surface plasmon resonance, SPR). Ponadto na podstawie powyższych pomiarów wyznaczyliśmy parametry analityczne czujników w tym czułość, liniowy dynamiczny zakres stężeń, selektywność i granicę wykrywalności (ang. limit of detection, LOD).

Następna część rozprawy obejmuje szczegółową analizę mechanizmu tzw. "efektu bramki" przeprowadzoną dla elektrod pokrytych przewodzącymi warstwami MIP-ów na przykładzie warstwy MIP-u z wdrukowanym szablonem SYN (SYN-MIP). Za pomocą CV, DPV, EIS, SPR, AFM i spektroskopii UV-vis określiliśmy mechanizm zmiany sygnału elektrochemicznego elektrody pokrytej warstwą SYN-MIP w trakcie oznaczania SYN.

Analiza "efektu bramki" umożliwiła skonstruowanie samoreportującego elektrochemicznego czujnika typu MIP z kowalencyjnie wbudowanym próbnikiem redoks do oznaczania SYN w nieobecności próbnika redoks w roztworze badanym. Do przygotowania warstwy MIP-u zastosowaliśmy nowy monomer, tiofenową pochodną ferrocenu (FcM), który pełnił jednocześnie rolę wewnętrznego próbnika redoks i monomeru sieciującego. Zastosowanie tego samego układu co w przypadku konwencjonalnego czujnika SYN-MIP z próbnikiem redoks w roztworze i z wykorzystaniem "efektu bramki", pozwoliło na porównanie parametrów analitycznych tych dwóch czujników elektrochemicznych. Co istotne, parametry analityczne czujnika z kowalencyjnie wbudowanym próbnikiem redoks okazały się lepsze niż analogiczne parametry wyznaczone dla konwencjonalnego czujnika elektrochemicznego bez mechanizmu samoreportującego.

Ostatnia część rozprawy zawiera opis eksperymentów przeprowadzonych w celu opracowania samoreportujących czujników elektrochemicznych do selektywnego oznaczania herbicydu – glifosatu (GLY). Jako jednostkę rozpoznającą zastosowaliśmy tu elektrochemicznie aktywne nanodrobiny MIP-ów (MIP NPs) z kowalencyjnie wbudowanym ferrocenem. Zsyntetyzowane MIP NPs najpierw scharakteryzowaliśmy po czym unieruchomiliśmy je na powierzchni elektrod. Za pomocą tak przygotowanych czujników oznaczyliśmy GLY w nieobecności próbnika redoks w roztworze badanym.