

Praca doktorska

Warszawa, 4.01.2022

Marta Janczura

Zakład Chemii Organicznej

Wydział Farmaceutyczny

Warszawski Uniwersytet Medyczny

Streszczenie

Tytuł rozprawy doktorskiej: Molekularnie drukowane sorbenty w oznaczaniu wybranych związków biogennych

Warszawski Uniwersytet Medyczny, Warszawa, 2022

Hipoteza badawcza zakłada, że molekularnie drukowane polimery (MIPs, *ang. molecularly imprinted polymers*) są efektywnymi sorbentami stosowanymi w procesie przygotowywania próbek w metodach analitycznych mających na celu oznaczanie związków biogennych. Cele pracy doktorskiej zdefiniowane zostały w dwóch obszarach. W obszarze badań podstawowych celem było pogłębienie wiedzy w zakresie procesu molekularnego drukowania polimerów, modyfikacji powierzchni polimeru oraz mechanizmów sorpcji wybranych związków chemicznych. W obszarze badań stosowanych, celem pracy doktorskiej było otrzymanie wydajnych i selektywnych sorbentów w procesie ekstrakcji do fazy stałej (SPE, *ang. solid phase extraction*) wybranych biomolekuł wraz z optymalizacją procesu ekstrakcji, oraz weryfikacją możliwości zastosowania zoptymalizowanego procesu ekstrakcji w nowych metodach analitycznych poddanych walidacji w układach modelowych i rzeczywistych. Rozwój metod instrumentalnych stwarza możliwość oznaczania związków chemicznych w bardzo niskich stężeniach, jednakże złożoność próbek rzeczywistych utrudnia wydajne oznaczenie analitu, przede wszystkim ze względu na obecność związków interferujących, które ograniczają dokładność i precyzję danej metody. Dostępne na rynku sorbenty handlowe charakteryzują się niską selektywnością, dlatego poszukiwane są nowe materiały, o zaplanowanych

właściwościach fizykochemicznych, które wykazują selektywną adsorpcję oraz umożliwiają zażyczenie badanej próbki. Dobrymi kandydatami mogą być MIPs. Istnieje wiele prac opisujących różne techniki syntezy i otrzymane, w ich wyniku, różne formy oraz zastosowanie MIPs. Niemniej zaprojektowanie wydajnego MIP wymaga długotrwałej optymalizacji, a sam proces tworzenia śladu molekularnego, ze względu na złożoność syntezy, jest trudny do analizy. W swojej pracy podjęłam się próby określenia czynników wpływających na tworzenie śladu molekularnego, wykorzystując różne układy reakcyjne oraz otrzymując różne formy polimeru (polimer blokowy oraz polimer rdzeń-powłoka). W wyniku przeprowadzonych prac zsyntezowałam 43 polimery blokowe w tym: 29 MIPs oraz 14 polimerów kontrolnych, których syntezę prowadziłam w reakcji bez udziału szablonu. Otrzymałam również dwa magnetyczne polimery typu rdzeń-powłoka. Do pracy badawczej wybrałam dwie modelowe biomolekuły: kwas 4-hydrokso-3-nitrofenylooctowy (NHPA) oraz 2-(4-hydroksofenylo)etyloaminę - tyraminę. Dla otrzymanych sorbentów wyznaczyłam pojemność adsorpcyjną oraz współczynnik selektywności adsorpcji. Wybrane polimery poddałam szczegółowej analizie fizykochemicznej z uwzględnieniem morfologii, struktury i składu materiału. Do analizy powierzchni polimerów wykorzystywałam skaningową mikroskopię elektronową, transmisyjną mikroskopię elektronową oraz mikroskopię sił atomowych. Natomiast do oceny powierzchni właściwej polimerów i wielkości porów wykorzystywałam wyniki analizy sorpcji azotu (izotermę Brunauera, Emmetta i Tellera). Do oceny struktury i składu polimerów wykorzystywałam spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera, spektroskopię fluorescencyjną, dyfrakcję rentgenowską, spektroskopię magnetycznego rezonansu w ciele stałym oraz termogravimetrię. W celu weryfikacji właściwości sorpcyjnych otrzymanych MIPs, wybrane polimery użyłam do ekstrakcji NHPA i tyraminy metodą SPE z roztworów wzorcowych, próbek modelowych oraz próbek rzeczywistych. Zoptymalizowany proces SPE wykorzystywałam następnie w opracowaniu metod analitycznych oznaczenia NHPA oraz tyraminy. Jako próbki rzeczywiste wykorzystywałam próbkę biologiczną i próbkę spożywczą z uwagi na

złożony skład oraz obecność związków interferujących. W ostatnim etapie badań dokonałam walidacji metody analitycznej oznaczania tyraminy w próbkach piwa. Dodatkowo zbadałam wpływ warunków analizy na stopień konwersji kwasu 4-hydroksyfenylooctowego do NHPA.