

Dr Marcin Karbarz

Uniwersytet Warszawski,

Wydział Chemii

Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Pracownia Teorii i Zastosowań Elektrod

ul. Pasteura 1

02-093 Warszawa

AUTOREFERAT DO WNIOSKU
O PRZEPROWADZENIE PROCEDURY HABILITACYJNEJ

Warszawa, marzec 2017 r.

SPIS TREŚCI

1	Dane personalne	3
2	Informacje o posiadanych dyplomach i uzyskanych stopniach naukowych	3
3	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4	Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2016 r. poz. 882 ze zm. W Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)	4
4.A	tytuł osiągnięcia naukowego	4
4.B	wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego	4
4.C	omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	5
	I cel naukowy	5
	II wprowadzenie	6
	III omówienie prac	7
	IV podsumowanie	25
	V cytowana literatura	26
5	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych	28
5.A	Podsumowanie dorobku naukowego	28
5.B	Publikacje stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionych w punkcie 4) przed uzyskaniem stopnia doktora, opublikowane w czasopismach z bazy Journal Citation Reports	28
5.C	Publikacje stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionym w punkcie 4) po uzyskaniu stopnia doktora, opublikowane w czasopismach z bazy Journal Citation Reports	29

1. Dane personalne

Marcin Dawid Karbarz

2. Informacje o posiadanych dyplomach i uzyskanych stopniach naukowych

2002 r. **magister chemii, Wydział Chemii UW**, studia ukończone z wyróżnieniem, praca magisterska pod kierownictwem dr. Wojciecha Hyka

2007 r. **doktor nauk chemicznych, Wydział Chemii UW**, rozprawa doktorska (wyróżniona) pt.: „Przejścia fazowe żeli związane z dużą zmianą objętości. Aspekty elektroanalityczne i fizyko-chemiczne”. Promotor prof. dr hab. Zbigniew Stojek

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Od 2007 r. do chwili obecnej zatrudniony na stanowisku adiunkta w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na **Wydziale Chemii UW**.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

4.A tytuł osiągnięcia naukowego:

monotematyczny cykl publikacji zatytułowany:

„Funkcjonalizacja środowiskowo czułych żeli polimerowych”

4.B publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

- [H1] **Karbarz M.***, Romanski J., Michniewicz K., Jurczak J., Stojek Z.
“Influence of polymer network-metal ion complexation on the swelling behaviour of new gels with incorporated α -amino acid groups”
Soft Matter, 6 (2010) 1336. (IF₂₀₁₀: 4.456)
- [H2] **Karbarz M.***, Gniadek M., Donten M., Stojek Z.
“Intra-channel modification of environmentally sensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with polyaniline using interphase synthesis”
Electrochemistry Communications, 13 (2011) 714. (IF₂₀₁₁: 4.859)
- [H3] Romanski J.*, **Karbarz M.***, Pyrzynska K., Jurczak J., Stojek Z.
“Polymeric hydrogels modified with ornithine and lysine: Sorption and release of metal cations and amino acids”
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 50 (2012) 542. (IF₂₀₁₂: 3.543)
- [H4] **Karbarz M.***, Łukaszek A., Stojek Z.
“Electrochemical Properties of Micro- and Regular Electrodes Modified with Environmentally Sensitive Poly(N-Isopropylacrylamide) Gel via Electrochemically Induced Free - Radical Polymerization”
Electroanalysis, 25 (2013) 875. (IF₂₀₁₃: 2.502)
- [H5] Kaniewska K., Romański J., **Karbarz M.*[^]**
“Oxidation of ferrocenemethanol grafted to a hydrogel network through cysteine for triggering volume phase transition”
RSC Advances, 3 (2013) 23816. (IF₂₀₁₃: 3.708)
- [H6] Mackiewicz M., Rapecki T., Stojek Z., **Karbarz M.***
“Environmentally sensitive, quickly responding microgels with lattice channels filled with polyaniline”
Journal of Materials Chemistry B, 2 (2014) 1483. (IF₂₀₁₄: 4.726)
- [H7] Mackiewicz M., Romanski J., **Karbarz M.*[^]**
“New ampholytic microgels based on N-isopropylacrylamide and α -amino acid:

- changes in swelling behavior as a function of temperature, pH and divalent cation concentration”
RSC Advances, 4 (2014) 48905. (IF₂₀₁₄: 3.840)
- [H8] Kaniewska K., **Karbarz M.***, Stojek Z.
“Electrochemical attachment of thermo- and pH sensitive interpenetrating-polymers-network hydrogel to conducting surface”
Electrochimica Acta, 179 (2015) 372. (IF₂₀₁₅: 4.803)
- [H9] Mackiewicz M., Kaniewska K., Romanski J., Augustin E., Stojek Z., **Karbarz M.***
“Stable and degradable microgels linked with cystine for storing and environmentally triggered release of drugs”
Journal of Materials Chemistry B, 3 (2015) 7262. (IF₂₀₁₅: 4.872)
- [H10] Marcisz K., **Karbarz M.**, Stojek Z.*
„Quartz crystal microbalance electrode modified with thermoresponsive crosslinked and non-crosslinked N-isopropylacrylamide polymers. Response to changes in temperature”
Journal of Solid State Electrochemistry, 20 (2016) 3263. (IF₂₀₁₅: 2.327)
- [H11] Mackiewicz M., **Karbarz M.***, Romanski J., Stojek Z.
„An environmentally sensitive three-component hybrid microgel”
RSC Advances, 6 (2016) 83493. (IF₂₀₁₅: 3.289)
- [H12] Kaniewska K., Kowalczyk A.*, **Karbarz M.***, Nowicka, A.M.
„Changes in the volume phase transition temperature of hydrogels for detection of the DNA hybridization process”
Analyst, 141 (2016) 5815. (IF₂₀₁₅: 4.003)

* – autor korespondencyjny

^ - prace bez udziału samodzielnego pracownika naukowego

Sumaryczny IF: 46.928; średnio 3.911 na pracę. Przypisane wartości IF dotyczą roku wydania poszczególnych publikacji.

4.C omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

I Cel naukowy

Celem dalekosiężnym było otrzymanie nowych, wielofunkcyjnych, środowiskowo czułych żeli polimerowych o określonych właściwościach. Oczekiwano, że w zależności od rodzaju modyfikacji żele te będą:

- ulegać zjawisku objętościowego przejścia fazowego w określonych warunkach,

- elektroaktywne i elektroczułe,
- ulegać odwracalnym zmianom ich właściwości po przejściu fazowym,
- zyskiwać zdolność do sorpcji określonych indywiduów oraz w sposób kontrolowany je uwalniać,
- stawać się czułe na nowe czynniki środowiskowe, a także
- tworzyć cienkie błony na powierzchniach przewodzących.

II Wprowadzenie

Żele polimerowe można określić jako makromolekuły tworzące sieci polimerowe wypełnione rozpuszczalnikiem. Zawartość wody w hydrożelach jest zazwyczaj wyższa niż 95 %, niemniej jednak materiały te mają właściwości charakterystyczne dla cieczy i ciał stałych. W skali makroskopowej zachowują się podobnie jak ciała stałe; trójwymiarowa sieć bierze udział w procesach deformacji i jest odpowiedzialna za utrzymywanie określonego kształtu oraz magazynowanie energii mechanicznej. W skali mikroskopowej żele zachowują się podobnie jak ciecze. Stosunkowo niewielkie molekuły praktycznie swobodnie mogą dyfundować w całej ich objętości. Natomiast większe indywidua (np. enzymy) mogą być w nich unieruchamiane. Dzięki swojej specyficznej budowie żele posiadają szereg użytecznych właściwości takich jak: pochłanianie dużych ilości wody, odporność termiczna i chemiczna, elastyczność, duża pojemność sorpcyjna, nietoksyczność, często biokompatybilność, biodegradowalność i sorpcja jonów metali ciężkich a także związków organicznych, które powodują, że żele znajdują szerokie zastosowanie na wielu polach.

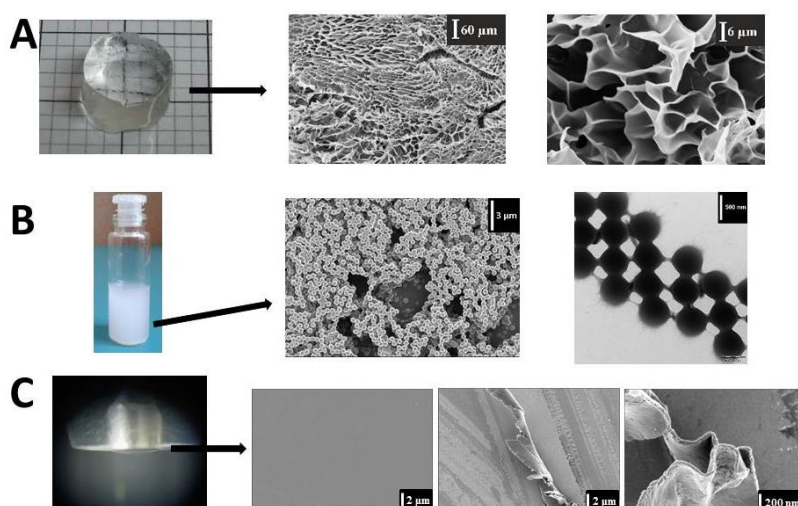
Poza wspomnianymi właściwościami żele polimerowe mają jeszcze jedną bardzo ciekawą właściwość: ulegają zjawisku objętościowego przejścia fazowego. Materiały te mogą występować w dwóch fazach: napęczniałej oraz skurczonej. Odwracalne przejście fazowe żeli może być wywołane zmianą czynnika środowiskowego, który może mieć zarówno charakter fizyczny (temperatura, światło, pole magnetyczne i elektryczne), jak i chemiczny (zmiana pH i obecność ściśle określonych jonów i cząsteczek chemicznych) [1-7]. W trakcie zachodzenia tego zjawiska (przejścia fazowego) roztwór jest usuwany ze struktury żelu i w rezultacie powstaje faza skurczona, bogata w polimer. Dzięki swojej czułości na czynniki środowiskowe, żele zalicza się do tzw. materiałów inteligentnych. Ta właściwość żeli polimerowych jest kluczowa z punktu widzenia ich praktycznych zastosowań. Zespoły badawcze, które pracują z żelami ukierunkowane są na tworzenie systemów dostarczających leki, wytwarzanie sztucznych mięśni, immobilizację biokatalizatorów, konstrukcję sensorów i zaworów chemicznych oraz syntezę specyficznych sorbentów i układów rozpoznania molekularnego [8-16].

Z punktu widzenia niektórych zastosowań, dużym ograniczeniem tradycyjnych materiałów żelowych są ich niezadowalające właściwości mechaniczne, duże rozmiary i długi czas odpowiedzi na zmieniające się warunki otoczenia. Jedną z możliwości rozwiązania tych ograniczeń jest synteza żeli o niewielkich rozmiarach. W konsekwencji, w ostatnich latach

znacznie wzrosło zainteresowanie żelami o rozmiarach mniejszych od 1 μm . Ich koloidalne rozmiary powodują, że bardzo szybko reagują one na zmiany czynników środowiskowych [17]. Innym sposobem na skrócenie czasu reakcji żeli jest otrzymanie ich cienkich warstw zakotwiczonych na powierzchniach różnych substratów, w tym na powierzchniach elektrod. Modyfikacja powierzchni elektrod „inteligentnymi” żelami prowadzi do otrzymania tzw. systemów przełącznikowych, na których właściwości elektrochemiczne ma bardzo duży wpływ objętościowe przejście fazowe [18].

III Omówienie prac

Prace wchodzące w skład niniejszego wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego, dotyczące otrzymywania nowych materiałów żelowych o ukierunkowanych właściwościach, mogą być podzielone na grupy ze względu na sposób otrzymywania/modyfikacji oraz rozmiar otrzymanego materiału. Jedna z takich grup obejmuje prace gdzie zmodyfikowano sieci polimerowe związkami pochodzenia naturalnego (prace: [H1], [H3], [H5], [H7], [H9], [H11] i [H12]). Druga grupa obejmuje prace, w których opisano otrzymanie nowych materiałów żelowych przez wprowadzenie do sieci żelu polimeru przewodzącego lub kompozytu polimer przewodzący/nanocząstki metalu (prace: [H2], [H6] i [H11]). Jest też grupa prac ([H4], [H5], [H8] i [H10]) opisujących modyfikowanie powierzchni przewodzących filmami polimerowym. Z punktu widzenia rozmiaru materiałów polimerowych również można utworzyć trzy grupy prac: jedną dotyczącą makrożeli (prace: [H1]-[H3], [H5] i [H12]), drugą poświęconą mikrożelom (prace: [H6], [H7], [H9] i [H11]) i trzecią opisującą cienkie błonki żelowe zakotwiczone na powierzchniach przewodzących (prace [H4], [H5], [H8] i [H10]). Na poniższym rysunku przedstawione są zdjęcia oraz obrazy SEM typowych żeli polimerowych, które otrzymałem.



Rysunek 1. Zdjęcia oraz obrazy uzyskane przy użyciu mikroskopii elektronowej dla makrożeli (A), mikrożeli (B) oraz cienkich filmów żelowych zakotwiczonych na powierzchni elektrody (C).

Z największym zainteresowaniem spotkały się te środowiskowo czułe żele polimerowe, które podatne są na zmiany temperatury i pH. Wiąże się to z faktem, że parametry te zmieniają się w trakcie zachodzenia wielu procesów i są stosunkowo łatwe do kontroli, co wpływa na szerokie możliwości praktycznego zastosowania tego typu materiałów. Wśród termoczułych materiałów żelowych dużą popularność zdobyły te oparte na usieciowanym poli(*N*-izopropylakryloamidzie) (pNIPA). Usieciowany pNIPA ulega objętościowemu przejściu fazowemu w temperaturze zbliżonej do temperatury ludzkiego ciała. W temperaturze wyższej od ok. 33°C usuwa wodę ze swojej struktury zmniejszając swoją objętość o ponad rząd wielkości. Wprowadzenie dodatkowego monomeru do sieci polimerowej tego żelu może nadać mu nowe właściwości, np.: uczulić go na inny czynnik środowiskowy, zwiększyć zmianę objętości w trakcie objętościowego przejścia fazowego i obniżyć lub podwyższyć temperaturę zachodzenia tego zjawiska.

Wprowadzenie grup α -aminokwasowych. Jedną z grup związków stosowanych do modyfikacji sieci polimerowych są odpowiednio zmodyfikowane aminokwasy [19-23]. Jednak są one zwykle wbudowywane w sieć polimerową z wykorzystaniem grupy α -aminokwasowej i w ten sposób tracą jej charakterystyczne właściwości: charakter amfolytyczny i zdolność kompleksowania niektórych jonów metali. Postanowiłem zsyntezować hydrożele zawierające grupy α -aminokwasowe i określić ich wpływ na czułość środowiskową otrzymanych materiałów. W tym celu ornityna (naturalny aminokwas) została selektywnie zmodyfikowana grupą akrylową [H1]. Zablokowanie grupy α -aminowej uzyskano przez utworzenie kompleksów z jonami miedzi. Następnie reakcja z chlorkiem akryloilu doprowadziła do selektywnej modyfikacji grupy δ -aminowej. W kolejnym kroku rozłożono kompleks z miedzią przez dodatek EDTA i powstały produkt, *N*- δ -akryloilornitynę, oczyszczono chromatograficznie i wykrystalizowano (*N*- δ -akryloilornityna zsyntezowana była na WCh UW przez dr. J. Romańskiego). Przy użyciu tak otrzymanego monomeru otrzymano serię żeli polimerowych, kopolimeryzując go z *N*-izopropylakryloamidem (NIPA) i czynnikiem sieciującym *N,N'*-metylenobisakryloamidem (BIS). Całkowite stężenie monomerów wynosiło 700 mM, zawartość czynnika sieciującego była stała i wynosiła 1%, natomiast ilość zmodyfikowanego aminokwasu wynosiła odpowiednio 0, 1, 2, 4, 7 i 10 %. Reakcja polimeryzacji wolnorodnikowej była inicjowana nadsiarczanem amonu i akcelerowana *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminą. Procentową zawartość wbudowanego aminokwasu udało się oszacować na podstawie widma H^1 NMR (rys.2, równanie $2/[H1]$). Zbadano wpływ temperatury na stopień napęcznienia otrzymanych żeli. Stopień napęcznienia żelu został zdefiniowany jako trzecia potęga stosunku średnicy żelu w określonych warunkach do średnicy kapilary, w której żel otrzymano. Eksperymenty przeprowadzono w pH 6.0, przy którym znaczna większość grup aminokwasowych występuje w postaci jonu obojnego. Okazało się, że wraz ze wzrostem zawartości aminokwasu stopień napęcznienia żeli zwiększał się, oraz rosła temperatura przejścia fazowego. Dla żeli zawierających 2 i 4 % aminokwasu temperatura przejścia fazowego wynosiła odpowiednio ok. 37 i 41 °C. Z kolei żele o większej zawartości aminokwasu (7 i 10 %) w badanym zakresie temperatur (20 – 55 °C) nie osiągały stanu

całkowitego skurczenia (rys. 3A/[H1]). Obserwowane zachowanie związane jest ze zwiększaniem hydrofilowości sieci polimerowej wraz ze wzrostem zawartości aminokwasu. Określono także wpływ stężenia jonów miedzi, które mogą tworzyć kompleksy z grupami α -aminokwasowymi, na stopień napęcznienia i czułość temperaturową otrzymanych żeli. Okazało się, że stężenie jonów miedzi na poziomie 1×10^{-4} M ma znaczny wpływ na stopień napęcznienia i temperaturę przejścia fazowego. Objętości żeli w zakresie temperatur, gdzie występują one w postaci napęczniałej, znacznie się zmniejszyły i przyjęły wartości mniejsze niż dla niezmodyfikowanego żelu. Dodatkowo, temperatura przejścia fazowego także uległa znacznemu zmniejszeniu i np. dla żeli zawierających 2 i 4 % aminokwasu zaobserwowano spadek jej wartości o odpowiednio 5 i 11 °C (rys. 4/[H1]). Obserwowany wpływ obecności jonów miedzi na zachowanie żeli związany jest z tworzeniem przez nie kompleksów z grupami α -aminokwasowymi obecnymi w sieci polimerowej. Jak wiadomo niektóre jony metali dwu- i trójwartościowych mogą tworzyć trwałe kompleksy z aminokwasami, wśród których te z jonami miedzi wykazują relatywnie wysokie stałe trwałości [24]. Jony miedzi mogą tworzyć kompleksy o stechiometrii 1:1 i 1:2. Obecność tych kompleksów w sieci polimerowej powinna mieć znaczący wpływ na stopień napęcznienia żelu. Kompleksy o stechiometrii 1:1, poprzez wprowadzenie ładunku dodatniego do sieci i tym samym zwiększenie ciśnienia osmotycznego, powinny prowadzić do wzrostu napęcznienia. Natomiast, kompleksy o stechiometrii 1:2 powinny działać jak dodatkowy czynnik sieciujący i wpływać na kurczenie się sieci. Przy pomocy spektroskopii UV-Vis, porównując widma zarejestrowane w żelach z widmami kompleksu jonu miedzi z wolną ornityną o stechiometrii 1:1 i 1:2 w roztworze, ustalono, że kompleksy o stechiometrii 1:1 i 1:2 znajdują się zarówno w żelu w stanie napęczniałym (20 °C) jak i skurczonym (45 °C). Ten fakt wyjaśnia dlaczego dodatek jonów miedzi do żelu w stanie napęczniałym zawsze prowadzi do zmniejszenia stopnia napęcznienia żelu. Na podstawie przesunięcia długości fali (odpowiadającej maksimum absorpcji) w kierunku długości fali odpowiadającej maksimum dla kompleksu jonu miedzi z wolną ornityną o stechiometrii 1:2 wywnioskowano, że proces kurczenia żelu prowadzi do zwiększenia ilości kompleksów o tej stechiometrii i tym samym do zwiększenia stopnia usieciowania. Tworzenie kompleksów o stechiometrii 1:2 z siecią polimerową żelu powoduje zmniejszenie hydrofilowości i prowadzi do zmniejszenia temperatury przejścia fazowego wraz ze wzrostem stężenia jonów miedzi. Zbadano także zdolność żelu w stanie napęczniałym i skurczonym do sorpcji Cu(II). Większa zdolność sorpcyjna żelu w stanie skurczonym wskazuje, że kompleksy o stechiometrii 1:2 bardziej efektywnie koordynują jony miedzi.

Następnie postanowiłem określić wpływ innych jonów metali na stopień napęcznienia żeli zawierających grupy α -aminokwasowe. Zbadałem ich właściwości sorpcyjne oraz możliwość dalszej ich modyfikacji związkami mogącymi współkompleksować jony metali z grupami α -aminokwasowymi sieci polimerowej. Badałem również możliwość uwalniania tych związków w kontrolowany sposób [H3]. Opracowana została metoda otrzymywania pochodnych akrylowych i metakrylowych ornityny i lizyny, która nie wymagała chromatograficznego oczyszczania produktu. Stosując polimeryzację wolnorodnikową

otrzymano serię żeli w wyniku kopolimeryzacji akrylowych i metakrylowych pochodnych ornityny i lizyny i monomerów NIPA i BIS (pochodne ornityny i lizyny były zsyntezowane na WCh UW przez dr. J. Romański). Wydajność tych polimeryzacji mieściła się w zakresie 72 – 92 %. Ilość wbudowanego aminokwasu oszacowano z widm H^1NMR . Do dalszych badań wybrano żel, który otrzymano z największą wydajnością, tj. zmodyfikowany *N*- δ -akryloilornityną. Otrzymano serię żeli z różną zawartością aminokwasu: 0, 2, 5, 10 i 20 %. Następnie określono wpływ zawartości aminokwasu oraz obecności jonów tworzących kompleksy o różnej stałej trwałości i stechiometrii z grupami α -aminokwasowymi (rys. 1/[H3]). Wzrost zawartości aminokwasu powodował wzrost stopnia napęcznienia żelu, co jest zgodne z wcześniej otrzymanymi wynikami [H1]. Natomiast w obecności jonów Cu(II) i Co(II), wraz ze wzrostem zawartości aminokwasu wbudowanego w sieć polimerową, stopień napęcznienia żeli zmniejszał się i przybierały one bardziej intensywne zabarwienie charakterystyczne dla danego jonu. Dla jonów wapnia obserwowano zależność stopnia napęcznienia podobną do tej otrzymanej dla przypadku żeli umieszczonych w czystej wodzie. Obserwowane zachowania związane są z tworzeniem kompleksów pomiędzy siecią polimerową a jonami metalu. Stałe trwałości kompleksu glicyny i Cu(II) są największe z pośród badanych metali i wynoszą $\log \theta_{ML} = 8,1$ i $\log \theta_{ML2} = 15,3$. Jednak większy wpływ na stopień napęcznienia żeli mają jony Co(II). Związane jest to najprawdopodobniej z możliwością tworzenia kompleksów z grupami α -aminokwasowymi nie tylko o stechiometrii 1:1 i 1:2, ale także 1:3, o stosunkowo dużych stałych trwałości: $\log \theta_{ML} = 5,0$, $\log \theta_{ML2} = 8,0$ i $\log \theta_{ML3} = 11,5$. Kompleksy o stechiometrii 1:3 bardziej efektywnie sieciują niż te o stechiometrii 1:2 i ich obecność powoduje większe obniżenie stopnia napęcznienia. Praktycznie niezauważalny wpływ jonów Ca(II) na stopień napęcznienia żeli jest związany z możliwością tworzenia tylko kompleksów o stechiometrii 1:1 z grupami α -amino-kwasowymi. Mają one małą stałą trwałości ($\log \theta_{ML} = 1,5$). Kolejny etap badań polegał na określeniu właściwości sorpcyjnych otrzymanych materiałów żelowych względem jonów Cu(II). Skorygowane o niespecyficzną sorpcję na polimerze pNIPA, izotermy sorpcji dla żeli o zawartości 5, 10 i 20 % aminokwasu mają podobny kształt (rys. 3/[H3]). Charakteryzują się początkowo szybkim wzrostem pojemności sorpcyjnej (q), która dla równowagowych stężeń jonów miedzi (C_e), powyżej 20 mg/mL, praktycznie nie ulega dalszej zmianie; osiąga plateau. Otrzymane izotermy analizowano na zgodność z modelem sorpcji Langmuira. Wykreślone zależności C_e/q vs. C_e miały charakter prostoliniowy, z kwadratem współczynnika korelacji powyżej 0.995, co potwierdziło ich zgodność z modelem Langmuira. Natomiast wyznaczone z modelu maksymalne wartości pojemności sorpcyjnej wyniosły: 6.65, 12.15 i 19.34 mg/g, odpowiednio dla żeli zawierających 5, 10 i 20% aminokwasu. Otrzymane maksymalne pojemności sorpcyjne stanowią odpowiednio 49.0, 46.2 i 39.0% teoretycznych maksymalnych wartości obliczonych dla przypadku kiedy wszystkie grupy α -aminokwasowe są zaangażowane w kompleksy z jonami miedzi o stechiometrii 1:2. Obserwowany trend związany ze spadkiem procentowej ilości grup α -aminokwasowych zaangażowanych w tworzenie kompleksów z jonami metalu wraz ze wzrostem ich zawartości w sieci polimerowej jest zgodny z wynikami, które otrzymałem dla żelu zbudowanego z usieciowanej poli(*N*- δ -

akryloilornityny) [25]. Żel ten wykorzystywał efektywnie tylko 11% grup α -aminokwasowych. Następnie postanowiłem zbadać czy obecność grup α -aminokwasowych w sieci polimerowej można wykorzystać do dalszej modyfikacji żeli związkami chemicznymi, które mogą współkompleksować jony metali z grupami już obecnymi w sieci polimerowej. Istotnym pytaniem było czy związki te mogą być później uwalniane z żelu poprzez zmianę pH. W tym celu, jako modelowy związek wybrana została fenyloalanina, którą wprowadzono do żelu w postaci kompleksu z jonami miedzi o stechiometrii 1:1. Uwalnianie aminokwasu z żelu badano w różnych pH (patrz rys.4 /[H3]). Żel umieszczony w środowisku kwaśnym (pH = 2.1) uwolnił ok. dwa razy większą ilość fenyloalaniny niż w środowisku słabo kwaśnym i zasadowym (pH = 5.5 – 10.4). Dodatkowo, maksymalną ilość uwolnionego aminokwasu w pierwszym przypadku uzyskano po ok. 100 min, a w drugim po ok. 500 min. W środowisku kwaśnym żel po procesie uwalniania stracił całkowicie kolor niebieski i znacznie napęczniał, co było spowodowane sprotonowaniem grup α -aminowych. W pH = 5.5 – 10.4 żel kurczył się i nie tracił barwy niebieskiej, co sugeruje, że w tych warunkach kompleksy o stechiometrii 1:2 pomiędzy grupami α -aminokwasowymi w sieci polimerowej są bardziej korzystne i ich powstawanie prowadzi do kurczenia się sieci polimerowej i uwolnienia części fenyloalaniny. Analiza mechanizmu uwalniania zgodnie ze zmodyfikowanym przez Peppas i Ritger modelem Higuchi [26] wskazała na anomalny (nie dyfuzyjnie i nie relaksacyjnie kontrolowany) mechanizm uwalniania.

Koleiny etap badań związany był z otrzymaniem termoczułych mikrożeli polimerowych sfunkcjonalizowanych grupami α -aminokwasowymi i zbadanie wpływu pH i obecności jonów metali na ich stopień napęcznienia [H7]. Otrzymano serię mikrożeli stosując polimeryzację roztworowo-strąceniową [27] i kopolimeryzując *N*- δ -akryloilornitynę z monomerami NIPA i BIS o różnej zawartości aminokwasu: 0, 2, 8 i 20 %. Ilość wbudowanego aminokwasu oszacowano na podstawie widm H^1 NMR, a strukturę mikrożeli zbadano przy użyciu skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM) mikroskopii elektronowej. Wszystkie otrzymane mikrożele posiadały w stanie wysuszonym kształt kulisty a ich rozmiar zmniejszał się wraz ze wzrostem zawartości aminokwasu (rys.2 /[H7]). Do badania wpływu parametrów środowiskowych na stopień napęcznienia użyto techniki dynamicznego rozproszenia światła (DLS), która pozwalała wyznaczyć średni promień hydrodynamiczny mikrocząstek żelowych. Przeprowadzone badania wpływu temperatury na stopień napęcznienia mikrożeli pozwoliły wyciągnąć dwa wnioski: 1) wraz ze wzrostem zawartości aminokwasu temperatura przejścia fazowego zwiększa się, a 2) rozmiary napęczniałych żeli zmniejszają się, co jest zgodne z pomiarami SEM i TEM. Mikrożel o największej zawartości aminokwasu wykazywał największą czułość na zmiany pH i on został wybrany do dalszych badań.

Zmiany stopnia napęcznienia w zależności od pH związane są z równowagami kwasowo-zasadowymi grup α -aminokwasowych wbudowanych w sieć polimerową. Grupy te mogą występować jako kationy, jony obojętne oraz aniony. Kształt otrzymanej zależności wpływu pH na stopień napęcznienia jest dobrze skorelowany z teoretycznie obliczoną

dystrybucją poszczególnych form w funkcji pH. Otrzymane minimum jest charakterystyczne dla poliamfolytycznych sieci polimerowych i dobrze koreluje z zakresem pH, gdzie dominuje jon obojnaczy. Wzrost stopnia napęcznienia dla niskich i wysokich wartości pH związany jest z pojawieniem się ładunku na sieci polimerowej. Bardziej szczegółowe badanie zależności stopnia napęcznienia od pH i temperatury wykazały, że parametry te pozwalają w szerokim zakresie zmieniać rozmiary mikrożeli (patrz rys. 5/[H7]). W zakresie pH, gdzie dominuje jon obojnaczy zarówno w temperaturach poniżej jak i powyżej objętościowego przejścia fazowego mikrozele przyjmują najmniejsze rozmiary. Określono także wpływ obecności jonów metali na zmianę stopnia napęcznienia w funkcji temperatury. Do tego celu wybrano dwa jony: jeden (Cu(II)) tworzący kompleks o dużej stałej trwałości z grupami α -aminokwasowymi i drugi (Ca(II)) o małej stałej trwałości. W szerokim zakresie stężeń jonów wapnia mikrozele wykazywały tylko charakterystyczną czułość na temperaturę. Natomiast, w przypadku jonów miedzi obserwowana była czułość zarówno na temperaturę jak i na stężenie Cu (II). Obserwowane zachowanie związane jest z tworzeniem się kompleksów pomiędzy jonami i siecią polimerową, co zostało opisane wcześniej.

Wprowadzenie grup elektroaktywnych. Modyfikacja sieci polimerowej grupami elektroaktywnymi zwykle prowadzi do otrzymania elektroaktywnego żelu. Jednak, ciekawszą konsekwencją takiej funkcjonalizacji wydaje się być otrzymanie żelu elektroczułego. Nieliczne doniesienia literaturowe na ten temat pokazują przykłady, gdzie zmiana stopnia utlenienia ma tylko stosunkowo niewielki wpływ na zmianę objętości i efekt jest widoczny w niezbyt interesującym zakresie temperatury z punktu widzenia potencjalnych zastosowań [28,29]. Podjąłem próbę otrzymania termoczułego żelu zmodyfikowanego grupami elektroaktywnymi, których stopień utlenienia wpływałby istotnie na temperaturę przejścia fazowego [H5]. W tym celu otrzymano diakrylową pochodną cystyny (*N,N'*-diakroilocystyna zsyntezowana była na WCh UW przez dr. J. Romańskiego), którą spolimeryzowano z monomerami NIPA i BIS. Otrzymano żele o różnej zawartości pochodnej aminokwasu (0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3 i 6 %). Po zredukowaniu mostków disiarczkowych ditiotreitolem (DTT) powstałe grupy tiolowe zmodyfikowano ferrocenometanolem. Otrzymany elektroaktywny żel scharakteryzowano przy użyciu analizy spaleniowej, spektroskopii $^1\text{H-NMR}$ i UV-Vis oraz woltamperometrii cyklicznej. Następnie porównano wpływ temperatury na stopień napęcznienia żeli zmodyfikowanych tylko cystyną i tych zawierających grupy ferrocenowe (rys. 2/[H5]). Okazało się, że obecność aminokwasu zwiększa temperaturę przejścia fazowego w porównaniu do niezmodyfikowanego żelu pNIPA. Natomiast wprowadzenie grup elektroaktywnych powoduje zmniejszenie temperatury przejścia fazowego. Efekt ten bardziej uwidacznia się wraz ze wzrostem zawartości aminokwasu i grup ferrocenowych i jest bezpośrednio powiązany z hydrofilowymi właściwościami pochodnej cystyny (obecność grup karboksylowych) i hydrofobowymi właściwościami grupy ferrocenowej. Najważniejszą część badań dotyczyła określenia wpływu stopnia utlenienia na temperaturę przejścia fazowego. Utlenienie grupy ferrocenowej prowadzi do wzrostu temperatury przejścia fazowego, co jest związane ze zwiększeniem właściwości hydrofilowych sieci polimerowej i ciśnienia osmotycznego

wywołanych powstaniem jonu ferrocenowego. Okazało się, że dla zawartości 2% pochodnej aminokwasu żel ma najszersze okno temperaturowe, czyli zakres temperatury, w którym w zależności od stopnia utlenienia grup ferrocenowych obserwuje się duże różnice w stopniu napęcznienia żelu (patrz rys. 3/[H5]). Zakres temperatury, w którym różnice w stopniu utlenienia żelaza w kompleksie ferrocenowym wpływają na zmianę objętości żelu o ponad jeden rząd wielkości obejmuje temperaturę ludzkiego ciała. Materiały o takich właściwościach są interesujące jako biomateriały do konstrukcji sztucznych mięśni, systemów dostarczania leków i zaworów chemicznych. Jednakże, bardzo istotne jest znalezienie efektywnego sposobu wywoływania przejścia fazowego poprzez działanie odpowiednim potencjałem. Pierwszym etapem do tego było otrzymanie warstwy żelu na powierzchni elektrody. Zostanie to opisane w dalszej części autoreferatu.

Możliwość degradacji żeli i kontrolowanego uwalniania substancji. Ciekawe właściwości *N,N'*-diakroilocystyny zainspirowały mnie do otrzymania materiału żelowego, który mógłby pełnić funkcję degradowalnego systemu do kontrolowanego uwalniania leków [H9]. Obecność mostka disiarczkowego w tej diakrylowej pochodnej aminokwasu pozwala degradować materiał nią usieciowany, a obecność grup karboksylowych pozwala wprowadzić do takiego materiału substancje czynne. Alternatywą dla *N,N'*-diakroilocystyny jest komercyjnie dostępna *N,N'*-diakroilocystamina [30,31]. Jednak brak w tej cząsteczce grup karboksylowych wpływa na jej małą rozpuszczalność w wodzie i nie sprzyja wprowadzeniu do struktury materiału żelowego innych substancji. Otrzymano serię mikrożeli stosując polimeryzację roztworowo-strąceniową i kopolimeryzując *N,N'*-diakroilocystynę z monomerem NIPA w warunkach różnej zawartości aminokwasu. Strukturę mikrożeli zbadano przy użyciu skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM) mikroskopii elektronowej. Usieciowane mikrożele posiadały kształt kulisy a ich rozmiar zwiększał się wraz ze wzrostem zawartości aminokwasu. Zmierzony potencjał zeta był bardziej ujemny dla mikrożeli zawierających większą ilość aminokwasu, co wiązało się z większą ilością zjonizowanych grup karboksylowych. Ilość aminokwasu wbudowanego w sieć polimerową wyznaczono spektrofotometrycznie przy użyciu reagenta Ellmana. Następnie zbadano wpływ temperatury, mocy jonowej oraz pH na stabilność otrzymanych mikrożeli. Najbardziej odporne okazały się mikrożele zawierające największą ilość aminokwasu (3 %). Nie agregował on w szerokim zakresie mocy jonowej (0.001 – 1.5 M NaCl). Zaobserwowano także, że zwiększenie stężenia NaCl wpływało na zmniejszenie temperatury przejścia fazowego. Najodporniejszy na zmiany pH okazał się także żel zawierający 3 % aminokwasu; agregował dopiero w pH ok. 2 (patrz rys. 6/[H9]). Wzrost wartości pH prowadził do zwiększenia objętości i wzrostu temperatury przejścia fazowego. Generalnie mikrożele agregują w stanie skurczonym kiedy odpychanie elektrostatyczne pomiędzy nimi jest osłabione na skutek wzrostu mocy jonowej lub zmniejszenia ich ładunku [32]. Zbadano wpływ czynników redukujących na degradację mikrożeli. Działano na roztwory mikrożeli związkami DTT oraz glutationem (GSH), który jest obecny w komórkach ludzkich, a jego stężenie w komórkach nowotworowych jest zwykle podwyższone. Zastosowane czynniki redukujące doprowadziły do znacznych zmian w morfologii żelu świadczących

o degradacji mikrożeli (patrz rys. 7/[H9]). Do dalszych badań wybrano mikrożel zawierający 3 % aminokwasu, z powodu jego dużej stabilności. Do mikrożelu załadowano doksorubicynę (DOX), związek o działaniu przeciwnowotworowym. Akumulowanie się DOX w mikrożelu związane jest z elektrostatycznym oddziaływaniem jej sprotonowanej grupy aminowej ze zjonizowanymi grupami karboksylowymi. Badano profile uwalniania leku w temperaturze 37 °C w warunkach charakterystycznych dla krwi (pH 7.4) i dla komórek nowotworowych (pH 5.0 i $C_{GSH} = 10$ mM) (rys. 8/[H9]). W pH 7.4, po 2 h uwolniło się ok. 40 % załadowanej DOX. Zakwaszenie spowodowało uwolnienie około 50 % cząsteczek doksorubicyny, natomiast dodatek GSH spowodował uwolnienie ok. 80 % leku. Zwiększenie ilości uwolnionej DOX jest spowodowane częściowym protonowaniem grup karboksylowych i konkurencyjnym oddziaływaniem GSH ze zjonizowanymi grupami karboksylowymi; GSH posiada także sprotonowane grupy aminowe. Ostatni etap badań polegał na określeniu cytotoksyczności mikrożeli załadowanych DOX. W tym celu użyto hodowli komórek nowotworowych jelita grubego - HT29. Badania wykazały, że cytotoksyczność DOX zaadsorbowanej w mikrożelu jest na podobnym poziomie co cytotoksyczność wolnej DOX. Natomiast mikrożel nie zawierający DOX nie miał wpływu cytotoksycznego na badane komórki. Uzyskane wyniki pokazały, że usieciowany pochodną cystyny mikrożel wykazuje szereg pożądanych cech jakie powinien posiadać nośnik substancji nowotworowych.

Wykorzystanie czułości środowiskowej do detekcji DNA. Korzystając ze swojego doświadczenia zdobytego przy udziale w projektach dotyczących unieruchamiania DNA w żelach [33-36], postanowiłem sprawdzić czy można użyć termoczuły żel jako czujnik do detekcji i ilościowego oznaczania DNA, o określonej sekwencji, monitorując zmianę temperatury przejścia fazowego [H12]. W tym celu otrzymano serię żeli polimerowych, kopolimeryzując kwas akrylowy (AA) z monomerami NIPA i BIS; zawartość kwasu wynosiła: 2, 3, 4 i 5 %. Wstępne badania wykazały, że najkorzystniejsze właściwości posiada żel zawierający 3 % AA i on został wybrany do bardziej szczegółowych badań. Grupy karboksylowe aktywowano mieszaniną EDC/NHS (1-etylo-3-(3-dimetyloaminopropyl) karbodiimid/ N-hydroksy imid kwasu bursztynowego) i zmodyfikowano pojedynczymi niciami ssDNA-NH₂ zawierającymi 20 nukleotydów. Następnie tak zmodyfikowany żel traktowano roztworami komplementarnych nici w zakresie stężeń od 10⁻¹² do 10⁻⁶ M. Zmodyfikowane żele badano przy użyciu dichroizmu kołowego, spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie i laserowym odparowywaniem próbki (ablacją laserową) oraz spektroskopii UV-Vis w celu określenia wydajności procesu hybrydyzacji. Otrzymane wyniki potwierdziły wzrost wydajności procesu hybrydyzacji wraz ze wzrostem stężenia i osiągnięcie praktycznie 100 % hybrydyzacji dla stężenia nici komplementarnej na poziomie 10⁻⁶ M. Kolejne badania związane były z określeniem wpływu procesu hybrydyzacji nici komplementarnej na temperaturę przejścia fazowego (patrz rys. 2/[H12]). Dla niezmodyfikowanego nicią ssDNA-NH₂ żelu zawierającego 3 % AA wyznaczona temperatura przejścia fazowego wynosiła ok. 45 °C. Modyfikacja żelu niciami ssDNA-NH₂ spowodowała obniżenie temperatury przejścia fazowego do ok. 39 °C, co było związane z zaangażowaniem zjonizowanych grup karboksylowych

w wiązania amidowe. Interesującym było obserwowanie wzrostu temperatury przejścia fazowego dla żeli traktowanych komplementarną nicią. Kontrolny eksperyment z niekomplementarnymi nićmi DNA (brak hybrydyzacji) wykazał brak ich wpływu na temperaturę przejścia fazowego. Obserwowany wzrost temperatury przejścia fazowego można wytłumaczyć biorąc pod uwagę hydrofilową i hydrofobową naturę pojedynczej (ssDNA) i podwójnej (dsDNA) nici DNA. W podwójnej helisie dsDNA hydrofobowe zasady azotowe ukryte są w środku struktury, a hydrofilowe fragmenty cukrowo-fosforanowe wyeksponowane są na zewnątrz, wpływając na jej wysoką hydrofilowość. W przypadku pojedynczej nici zarówno fragmenty hydrofobowe jak i hydrofobowe swobodnie oddziałują z otoczeniem, co uwiadcza także hydrofobową naturę ssDNA. Innymi słowy proces hybrydyzacji prowadzi do wzrostu hydrofilowości i tym samym wzrostu temperatury przejścia fazowego. Zbadana została także zależność temperatury przejścia fazowego od stężenia komplementarnej nici. Otrzymano zależność liniową pomiędzy logarytmem ze stężenia nici a temperaturą przejścia fazowego, w zakresie stężeń od 10^{-6} do 10^{-12} M. Oszacowany limit detekcji na poziomie 1.7 pM, jest większy niż te określone dla metod opartych na pomiarach fluorescencyjnych, chemiluminescencyjnych czy woltamperometrycznych. Jednak metody te wymagają znakowania oznaczanego materiału biologicznego i zwykle zawansowanej aparatury badawczo pomiarowej. Zaproponowana przeze mnie metoda wymaga wstępnego przygotowania platformy detekcyjnej, co nie jest skomplikowane, a samo badanie próbki nie wymaga wstępnego przygotowania próbki. Sprawdzone możliwość regeneracji otrzymanej platformy i w tym celu umieszczono ją w alkalicznym środowisku (0.1 NaOH), które powinno spowodować proces dehybrydyzacji. Jednak okazało się, że temperatura przejścia fazowego zregenerowanej matrycy wynosiła ok. 45 °C, co wskazywało na usunięcie całego fragmentu dsDNA i otrzymanie niezmodyfikowanego żelu. Następnie, ten sam kawałek żelu poddano procedurze modyfikacji ssDNA i potraktowaniu komplementarną nicią o stężeniu 10^{-6} M, w celu sprawdzenia czy ilość miejsc, w strukturze żelu, dostępnych do modyfikacji i wydajność proces hybrydyzacji nie uległy zmianie. Otrzymane temperatury przejścia fazowego były zgodne na każdym etapie z tymi dla pierwotnie użytej platformy. Sprawdzone także możliwość kilkukrotnego użycia tej samej platformy i otrzymano zadawalające wyniki. Jednakże z ekonomicznego punktu widzenia, biorąc pod uwagę niewielki koszt i czas syntezy nowej platformy, wydaje się, że regenerowanie platformy detekcyjnej nie jest konieczne i uzasadnione.

Kompozyty żelowe. Kolejnym podejściem jakie stosowałem do modyfikacji środowiskowo czułych żeli było wprowadzenie do ich struktury polimeru przewodzącego [H2]. W tym celu opracowałem metodę kontrolowanego wprowadzania polianiliny (PANI) do żelu opartego na pNIPA przy zastosowaniu dwufazowej syntezy. Zastosowanie tej metody było ograniczone do otrzymywania czystych polimerów przewodzących [37,38] lub kompozytów polimer przewodzący/nanocząstki metalu [39,40]. Metoda syntezy polega na wprowadzeniu do struktury żelu utleniacza (nadsiarczanu sodu) i następnie umieszczenie żelu w roztworze aniliny w nitrobenzenie. Po utlenieniu aniliny i otrzymaniu kompozytu, umieszczono żel

w etanolu w celu usunięcia indywidualów, które nie unieruchomiły się w sieci polimerowej. Ostatecznie etanol podmieniono czystą wodą i tak przygotowany materiał poddano charakterystyce. Otrzymany materiał kompozytowy posiadał intensywne ciemnozielone zabarwienie widoczne na płaszczyznach mających bezpośredni kontakt z roztworem aniliny. Dodatkowo poprzeczny i podłużny przekrój uwidocznili, że charakterystyczne zabarwienie jest również widoczne z podobną intensywnością na przekrojach. Obserwowany rozkład zabarwienia wskazywał na równomierne rozmieszczenie polianiliny w całej próbce. W celu zbadania morfologii materiału kompozytowego oraz dystrybucji polianiliny zastosowano skaningową mikroskopię elektronową (patrz rys. 2/[H2]). Do tych badań próbki żelu przygotowano dwoma sposobami. Pierwszy polegał na liofilizacji. Napęczniały kompozyt zamrożono w ciekłym azocie a następnie poddano procesowi liofilizacji. Drugi sposób polegał na powolnym wysuszeniu próbki w temperaturze ok. 50 °C. W pierwszym przypadku odwodniona próbka miała objętość zbliżoną od wyjściowej, natomiast drugi sposób prowadził do 90% redukcji objętości. Zdjęcia SEM liofilizowanej próbki ukazały porowatą strukturę materiału z w miarę równomiernie w całej objętości rozmieszczoną polianiliną w postaci granul o średnicy ok 500 nm. Zdjęcia SEM wysuszonej próbki uwidocznili formowanie się kilkudziesięciomikrometrowych aglomeratów otoczonych usieciowanym poly(N-izopropylakryloamidem). Taki rozkład sugeruje, że oddziaływania pomiędzy pNIPA-pNIPA i PANI-PANI są bardziej faworyzowane niż oddziaływania pNIPA-PANI. Wyznaczona ilość unieruchomionej PANI w sieci polimerowej żelu wynosiła ok. 21 % (w/w). Z kolei zarejestrowane widmo Ramanowskie miało typowy wygląd dla mniej utlenionej formy polianiliny – emeraldyny. Kolejne badania kompozytu związane były z określeniem wpływu czynników środowiskowych na stopień napęcznienia materiału kompozytowego. Otrzymane rezultaty potwierdziły bardzo zbliżoną czułość na zmiany temperatury i stężenie kwasu HClO₄ do tej wyznaczonej dla niemodyfikowanego żelu pNIPA. Dla obu materiałów przekroczenie temperatury 33°C lub stężenia 0.4 M HClO₄ wywołało przejście fazowe ze stanu napęczniałego do skurczonego. Takie zachowanie kompozytu sugeruje, że oddziaływanie pomiędzy siecią polimerową żelu a polimerem przewodzącym są bardzo słabe i że PANI jest tylko fizycznie unieruchomiona w sieci pNIPA. Kolejny etap badań polegał na określeniu właściwości elektrochemicznych materiału kompozytowego. Zarejestrowane voltamperogramy dla kompozytu posiadały charakterystyczne sygnały dla polianiliny otrzymanej chemicznie [39]. Zbadano także wpływ stopnia napęcznienia kompozytu, kontrolowanego przez temperaturę lub stężenie kwasu nadchlorowego, na odpowiedź voltamperometryczną. Prądy pików rejestrowane dla skurczonego kompozytu były znacznie większe niż dla napęczniałego (patrz rys. 3/[H2]). Takie zachowanie można wytłumaczyć zjawiskiem zatężania polianiliny w materiale kompozytowym pod wpływem kurczenia się żelu. Powrót do warunków początkowych, tj. do stanu napęczniałego, powodował spadek rejestrowanych prądów do początkowych wartości. Dodatkowo zmierzone przewodnictwo kompozytu było o dwa rzędy wielkości większe od przewodnictwa niemodyfikowanego żelu pNIPA i wynosiło 1 mS/cm.

Po otrzymaniu pozytywnych rezultatów związanych z stosowaniem dwufazowej syntezy do otrzymania kompozytu hydrożel/polimer przewodzący o rozmiarach klasycznych postanowiłem zastosować tę metodę do otrzymania mikrokompozytów [H6]. Mikrozele na bazie usieciowanego poli(N-izopropylakryloamidu) otrzymane zostały przy użyciu emulsyjnej polimeryzacji bez dodatków surfaktantów. Po oczyszczeniu otrzymanego roztworu koloidalnego w błonach dializacyjnych scharakteryzowano otrzymany mikrożel za pomocą mikroskopii elektronowej SEM i TEM. Udało się otrzymać kuliste obiekty o gładkiej i homogenicznej powierzchni i rozmiarach ok. 450 nm. Roztwór koloidalny mikrożeli odwirowano w ultrawirówce w celu oddzielenia od roztworu i tak przygotowany materiał poddano dwufazowej modyfikacji analogicznie jak w pracy [H2]. Po oczyszczeniu materiału mikrokompozytowego otrzymano ciemny roztwór koloidalny. Badania przy użyciu mikroskopii elektronowej SEM i TEM wysuszonego mikrokompozytu potwierdziły jego kulisty kształt, jednak morfologia oraz rozmiary znacznie różniły się od tych obserwowanych dla niemodyfikowanego mikrożelu (patrz rys. 2 i 3/[H6]). Na powierzchni widoczne były nanometrowe włókna polimeru przewodzącego a średni rozmiar mikrokompozytu wynosił 650 nm. Wykonane zdjęcia przy użyciu mikroskopii TEM sugerowały, że nanowłókna polianiliny penetrują całą objętość mikrokompozytu. Potwierdzenie tego faktu udało się otrzymać przez liofilizację próbki mikrokompozytu, która doprowadziła do powstawania pustych w środku struktur wykazujących tendencję do pęknięcia. Zdjęcia SEM pękniętych struktur jednoznacznie potwierdziły penetrowanie całej objętości mikrokompozytu nanowłóknami polianiliny. Wpływ temperatury na stopień napęcznienia mikrokompozytu zbadano przy użyciu techniki dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Przebieg zależności średnicy hydrodynamicznej mikrokompozytu i niemodyfikowanego mikrożelu od temperatury był bardzo podobny. Materiały te wykazywały największą zmianę stopnia napęcznienia po przekroczeniu 32 °C. Podobnie jak w przypadku kompozytu o klasycznych rozmiarach, mikrokompozyt pNIPA/PANI zachowuje charakterystyczną dla komponentu żelowego czułość na zmiany temperatury, co potwierdza słabe oddziaływanie pomiędzy składnikami mikrokompozytu i świadczy o fizycznym unieruchomieniu nanowłókien PANI w sieci polimerowej pNIPA. Otrzymane średnie średnice hydrodynamiczne dla mikrokompozytu zarówno przed jak i po objętościowym przejściu fazowym były większe od tych dla niemodyfikowanego mikrożelu i wynosiły odpowiednio: 1700 nm vs. 1300 nm w 25 °C oraz 700 nm vs. 500 nm w 40 °C. Wartości otrzymane w stanie skurczonym są zbliżone do tych otrzymanych z obrazów mikroskopii elektronowej. Elektrochemiczne badania roztworu mikrokompozytu wykazały wzrost przewodnictwa o jeden rząd wielkości w porównaniu z roztworem niemodyfikowanego mikrożelu. Zarejestrowane voltamperogramy w roztworze mikrokompozytu posiadały sygnały charakterystyczne dla polianiliny otrzymanej chemicznie. Zmieniając temperaturę zbadano wpływ stopnia napęcznienia kompozytu na jego odpowiedź voltamperometryczną (patrz rys. 6/[H6]). Zarejestrowane voltamperogramy w temperaturach powyżej temperatury przejścia fazowego (35, 40 i 45 °C) nie różniły się znacząco i posiadały dobrze wykształcone sygnały utleniania i redukcji. Natomiast, voltamperogramy

zarejestrowane w temperaturach poniżej przejścia fazowego (20, 25 i 30 °C) charakteryzowały się wzrostem prądów pików wraz ze wzrostem temperatury. Na podstawie powyższych obserwacji można wywnioskować, że kluczowy wpływ na wielkość rejestrowanych prądów miał stopień napęcznienia. Kurczenie się mikrokompozytu powoduje zateżenie włókien polianiliny, co zwiększa efektywność jej kontaktu z powierzchnią elektrody oraz kontaktu między poszczególnymi włóknami w skurczonym kompozycie. W celu zbadania szybkości przejścia fazowego otrzymanych kompozytów przeprowadzono eksperyment, który polegał na wstrzyknięciu gorącej wody do kuwety zawierającej kompozyt. Tak szybko podniesiono temperaturę. Przejście fazowe badano rejestrując zmianę transmitancji roztworu mikrokompozytu. Oszacowano, że czas potrzebny na całkowite skurczenie się mikrokompozytu i mikrożelu był krótszy niż 0.7 s. Charakterystyczny czas przemian fazowych materiałów żelowych jest zależny od ich rozmiaru (R) i kolektywnego współczynnika dyfuzji sieci polimerowej (D_c) i może być oszacowany z równania $\tau = R^2/\pi^2 D_c$ [41]. Dla tego typu mikrożeli powinien się mieścić w zakresie 0.01 – 0.001 s.

Następnie postanowiłem otrzymać trójskładnikowy materiał hybrydowy zbudowany z mikrożelu, polimeru przewodzącego oraz nanocząstek metalu [H11]. Jako czynnik sieciujący mikrożel użyto diakrylową pochodną cystyny. Mikrożel otrzymany został zgodnie z opracowaną wcześniej metodą syntezy [H9]. Zmodyfikowanie mikrożelu kompozytem polianilina/nanocząstki złota wykonano przy użyciu dwufazowej syntezy, stosując jako czynnik utleniający kwas tetrachlorozłotowy. Otrzymany materiał wykazał podobną morfologię do tego otrzymanego w pracy [H6]. Polianilina w postaci nanowłókien była rozmieszczona w całej objętości mikrokompozytu. Obrazy mikroskopii TEM uwiarydociły nanocząstki złota, które także były rozmieszczone w całej objętości mikrokompozytu. Do oszacowania składu mikrokompozytu zastosowano termogravimetrię (patrz rys. 3/[H11]). Obserwowany spadek masy próbki w zakresie temperatur 200 – 450 °C został przypisany rozkładowi mikrożelu na bazie *N*-izopropylakryloamidu (20 %) [42]. Kolejny ubytek masy, w zakresie temperatur 450 – 750 °C, związany był z rozkładem polianiliny (39 %) [43]. Natomiast pozostałość (masa odporna na termorozkład w badanym zakresie temperatur < 800 °C) odpowiadała masie złota (41 %). Mikrokompozyt zachował czułość na zmiany temperatury charakterystyczną dla niezmodyfikowanego mikrożelu oraz dzięki zastosowaniu czynnika sieciującego zawierającego grupy karboksylowe charakteryzował się czułością na pH. Przewodnictwo kompozytu zmierzone w 25 °C wynosiło 2.0 mS/cm, natomiast przewodnictwo niezmodyfikowanego mikrożelu 0.1 mS/cm.

Wykorzystując tendencje siarki do samorzutnego tworzenia wiązań z metalicznym złotem zmodyfikowano powierzchnię złota umieszczając elektrodę złotą w roztworze mikrokompozytu lub nakrapiając roztwór na elektrodę i pozwalając jej wyschnąć. Oba przypadki prowadziły do modyfikacji powierzchni. W pierwszym przypadku utworzyła się monowarstwa mikrokompozytowa. Natomiast w drugim przypadku utworzyła się nierównomierna wielowarstwa, co potwierdzono przy użyciu mikroskopii elektronowej SEM.

W celu potwierdzenie roli mostków disiarczkowych obecnych w czynniku sieciującym w procesie modyfikacji powierzchni złota przeprowadzono eksperyment z mikrożelem p(NIPA-BISS) i mikrożem sieciowanym *N,N'*-metylenobisakryloamidem. Okazało się, że skuteczna modyfikacja jest możliwa, gdy mikrożel jest sieciowany pochodną cystyny. Na woltamperogramach zarejestrowanych przy użyciu zmodyfikowanej elektrody mikrokompozytem widoczne były sygnały charakterystyczne dla polianiliny, których wielkości zależała od kontrolowanego temperaturą stopnia napęcznienia kompozytu. Zależność ta była analogiczna do tej dla mikrokompozytu pNIPA/PANI [H6], co wskazuje, że kluczowy wpływ na wielkość rejestrowanych prądów ma stopień napęcznienia mikrokompozytu. Następnie sprawdzono właściwości elektrokatalityczne mikrokompozytu (patrz rys. 9/[H11]). Do tego celu wybrano elektrotlenianie etanolu w środowisku alkalicznym - ważny proces zachodzący w ogniwach paliwowych. Zarejestrowano woltamperogramy przy użyciu elektrody z węgla szklatego w alkalicznych roztworach etanolu zawierającego mikrokompozyt i bez mikrokompozytu. Tylko w obecności mikrokompozytu zaobserwowano sygnały, których kształt i położenie było charakterystyczne dla elektrokatalicznego utleniania etanolu przez kompozyt PANI-Au [44]. Dodatkowo porównano woltamperogramy zarejestrowane na czystej elektrodzie złotej i elektrodzie złotej zmodyfikowanej mikrokompozytem. Dla obu elektrod otrzymano sygnały związane z elektrotlenianiem etanolu. Jednak dla elektrody zmodyfikowanej były one znacznie większe.

Modyfikacja powierzchni elektrod cienkimi warstwami żeli. Kolejny etap badań poświęcony był modyfikacji powierzchni elektrod cienkimi warstwami środowiskowo czułych żeli. W tym celu opracowałem i zoptymalizowałem metodę modyfikacji powierzchni elektrod platynowych o rozmiarach klasycznych i mikroelektrod cienką błonką żelu pNIPA [H4]. Do zakotwiczenia cienkich błon żelowych na powierzchniach elektrod wykorzystano polimeryzację opartą na generowaniu wolnych rodników przy powierzchni elektrody przez elektroredukcję anionów nadtlendiosiarcznanowych [45,46]. Rodniki te mogą inicjować polimeryzację monomerów znajdujących się w roztworze i prowadzić do powstania cienkiej błonki żelowej przytwierdzonej do powierzchni elektrody. Stosowane podejście ma kilka zalet w stosunku do klasycznych metod modyfikacji powierzchni polimerami: nie wymaga wstępnej modyfikacji powierzchni związkami zawierającymi grupy mogące wbudowywać się w narastającą sieć polimerową oraz pozwala otrzymywać bardzo cienkie warstwy. Zmodyfikowane elektrody scharakteryzowano elektrochemicznie wykorzystując jako próbnik elektroaktywny 1,1'-ferrocenodimetanol. W celu określenia wpływu stopnia napęcznienia żelu na właściwości elektrochemiczne zmodyfikowanych elektrod, zarejestrowano woltamperogramy w zakresie temperatur (20 – 45°C) obejmującym temperaturę objętościowego przejścia fazowego hydrożelu pNIPA. Otrzymane woltamperogramy były dobrze ukształtowane i odtwarzalne. Separacja pików katodowego i anodowego była większa niż przewiduje teoria dla procesu idealnie odwracalnego ($2.22RT/nF$) i wynosiła ok. 90 mV, a po skurczeniu się warstwy żelu była jeszcze większa. Zależności prądu pikowego utleniania pochodnej ferrocenu oraz stopnia napęcznienia hydrożelu pNIPA wykreślone w funkcji

temperatury mają bardzo zbliżony przebieg (patrz rys. 4/[H4]). Największe zmiany prądu pikowego i objętości hydrożelu obserwowane są po przekroczeniu temperatury objętościowego przejścia fazowego. Objętość żelu zmniejsza się o ok. jeden rząd wielkości a prąd pikowy ok. 4 krotnie. Wzrost temperatury zwykle prowadzi do wzrostu prądu pikowego, który dla procesu idealnie odwracalnego w warunkach czysto dyfuzyjnych wyrażony jest równaniem Randlesa-Sevčika: $I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C$. Wzrost temperatury powoduje wzrost współczynnika dyfuzji zgodnie z zależnością: $D = A \exp(-E_a/RT)$. Początkowo obserwowany jest wzrost prądu pikowego wraz ze wzrostem temperatury. Jednak zmiana struktury żelu po objętościowym przejściu fazowym powoduje znaczne zmniejszenie współczynnika dyfuzji. Obserwowany efekt można wytłumaczyć przy wykorzystaniu tzw. modelu obstrukcyjnego [47-49], który udało mi się z powodzeniem zastosować do opisu procesów dyfuzji zarówno w makrożelach [50], jak i cienkich błonach żelowych [51]. Model ten traktuje dyfuzję indywidualnych w sieci polimerowej jako ich przypadkowe błądzenie poprzez kanały/pory utworzone przez łańcuchy polimerowe. Aby zachodził transport dyfuzyjny średnica porów powinna być większa od promienia hydrodynamicznego danego indywidualnego. Rozkład statystyczny rozmiaru kanałów jest skorelowany ze stopniem napęcznienia żelu i czym mniejszy stopień napęcznienia tym mniej kanałów przez które indywidualne może dyfundować, a tym samym mniejszy jest jego współczynnik dyfuzji. Następnie postanowiłem zmodyfikować powierzchnię mikroelektrody cienką warstwą środowiskowo czułego żelu, co jak dotąd nie było opisane w literaturze. Tak zmodyfikowaną elektrodę scharakteryzowano elektrochemicznie. Typowe voltamperogramy utleniania $Fc(MeOH)_2$ zarejestrowane przy użyciu niezmodyfikowanej i zmodyfikowanej mikroelektrody w temperaturach odpowiadających napęczniałemu (20 °C) i skurczonemu (40 °C) żelowi pNIPA uwiadcniają znaczący wpływ termoczułej błony żelowej na zachowanie się zmodyfikowanej mikroelektrody. Dla mikroelektrody niezmodyfikowanej wzrost temperatury wywołuje ok. dwukrotny wzrost prądu stacjonarnego. Natomiast dla elektrody zmodyfikowanej żelem pNIPA natężenie prądu stacjonarnego zmniejsza się ok. sześciokrotnie. Kształt zależności prądu stacjonarnego od temperatury jest podobny do zależności prądu pikowego od temperatury dla elektrody o rozmiarach klasycznych. Zmodyfikowane elektrody charakteryzowały się doskonałą odwracalnością względem zmian prądu. Kilkukrotnie przekładnie ich pomiędzy roztworami $Fc(MeOH)_2$ o temperaturach 25 °C i 40 °C nie prowadziło praktycznie do żadnych zmian rejestrowanych prądów charakterystycznych dla danej temperatury (patrz rys. 6/[H4]). Dodatkowo, krzywe voltamperometryczne zarejestrowane natychmiast po umieszczeniu elektrody w roztworze o danej temperaturze miały tę samą wysokość, jak zarejestrowane po pewnym czasie. Świadczy to o relatywnie szybkiej przemianie żelu z formy napęczniałej w skurczoną i odwrotnie. Zmodyfikowane elektrody były bardzo stabilne/trwałe, co przejawiało się zachowaniem doskonałej odwracalności nawet po kilku miesiącach przechowywania i traktowaniu ultradźwiękami.

Kolejnym celem było zmodyfikowanie powierzchni elektrody cienką warstwą środowiskowo czułego żelu reagującego na zmiany dodatkowego czynnika środowiskowego.

Poza czułością na temperaturę postanowiono uwrażliwić cieką warstwę na zmiany pH. Typowe podejścia w tym zakresie związane są z kopolimeryzacją monomerów, z których jeden tworzy polimer czuły na temperaturę, a drugi na pH [52]. Innym podejściem jest otrzymywanie wzajemnie penetrujących się sieci polimerowych (Interpenetrating-polymers networks, IPN), z których jedna jest czuła na temperaturę a druga na pH. Materiały żelowe zbudowane z wzajemnie penetrujących się sieci polimerowych mają szereg zalet: posiadają lepsze właściwości mechaniczne niż te zbudowane z pojedynczej sieci, zwykle każdy z komponentów zachowuje swoje właściwości, a ich proporcje ilościowe mogą być dowolnie zmieniane. Jak do tej pory materiały tego typu były otrzymywane w roztworach [53-55]. W pracy [H8] po raz pierwszy zaproponowano otrzymywanie tego typu materiału na powierzchni przewodzącej przy użyciu elektrochemicznie indukowanej polimeryzacji wolnorodnikowej. W odtlenionym roztworze zawierającym kwas akrylowy, czynnik sieciujący (BIS), nadtlenodisiarzan amonu i elektrolit podstawowy zainicjowano polimeryzację wolnorodnikową przykładając do elektrody platynowej cyklicznie zmieniający się potencjał w zakresie od -0.1 V do -1.1 V (vs. nas. Ag/AgCl). Do monitorowania przyrostu warstwy polimerowej użyto mikrowagi kwarcowej (patrz rys. 2/H8). Elektroda pracującą był kryształ kwarcu pokryty platyną. Przyrost warstwy polimerowej uwidaczniał się jako spadek częstotliwości rezonansowej kryształu kwarcu zgodnie z równaniem Sauerbrea ($\Delta f \sim m \Delta$). Zmniejszanie się częstotliwości rezonansowej uwidaczniało się w każdym cyklu przy potencjałach odpowiadających katodowemu prądowi redukcji. Następnie elektrodę płukano w wodzie demineralizowanej w celu pozbycia się nieprzereagowanych indywidualów. Kolejny etap polegał na wbudowaniu w istniejącą pH-czułą sieć kwasu poliakrylowego termoczulej sieci pNIPA. Zrobiono to umieszczając wstępnie zmodyfikowaną elektrodę w roztworze zawierającym: NIPA, BIS, nadtlenodwusiarczan amonu i elektrolit podstawowy i inicjując polimeryzację cyklicznie zmiennym potencjałem. Przy tej modyfikacji również obserwowany był spadek częstości rezonansowej kryształu kwarcu. W celu potwierdzenia modyfikacji powierzchni elektrod sieciami polimerowymi zbadano elektrodę zmodyfikowaną tylko siecią kwasu poliakrylowego oraz zmodyfikowaną przeplatającymi się sieciami polimerowymi przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Przed pomiarem powierzchnie zarysowano w celu usunięcia części polimeru i napyłono je cieką warstwę stopu złoto-pallad. W miejscach niezarysowanych w obu przypadkach obserwowano dobrze przylegającą, płaską warstwę polimeru. Natomiast w miejscach zarysowanych widoczne były warstwy mechanicznie oderwanego polimeru od podłoża metalicznego, które umożliwiły oszacowanie grubości tych warstw. Warstwa samego polimeru opartego na usieciowanym kwasie poliakrylowym miała grubość ok. 80 nm a warstwa po kolejnym kroku modyfikacji 140 nm. Następnie elektrody zmodyfikowane przeplatającymi się sieciami polimerowymi poddano charakterystyce elektrochemicznej. Sprawdzone jaki wpływ będą miały zmiany pH i temperatury na rejestrowane woltamperogramy w obecności próbnika elektroaktywnego ($\text{Fc}(\text{MeOH})_2$) (rys. 4/H8). Dla wartości pH większych od pK_a (pK_a kwasu poliakrylowego wynosi ok. 4.2) większość grup karboksylowych występuje w postaci zjonizowanej i z powodu elektrostatycznego

odpychania oraz ciśnienia osmotycznego żel występuje w postaci napęczniałej. Obniżanie wartości pH poniżej pK_a prowadzi do przewagi ilości zprotonowanych grup karboksylowych, co umożliwia tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami sieci polimerowej i prowadzi do kurczenia się żelu [56]. Największy spadek rejestrowanych prądów piku utleniania pochodnej ferrocenu obserwowany jest przy zmniejszaniu wartości pH poniżej 4, co odpowiada kurczeniu się jednego z komponentów. Natomiast zależność obrazująca zmianę prądu piku od temperatury wygląda analogicznie do tej opisanej w pracy [H4], tj. największy spadek prądu piku utleniania $Fe(MeOH)_2$ następuje po przekroczeniu temperatury objętościowego przejścia fazowego jednej z przenikających się sieci polimerowych, tej czułej na temperaturę (pNIPA). Następnie sprawdzono odwracalność zmiany rejestrowanych prądów utleniania $Fc(MeOH)_2$ pod wpływem kurczenia się i pęcznienia warstwy hydrożelu. Zarejestrowano woltamperogramy w warunkach, w których komponent termoczulý powinien być odpowiednio napęczniały lub skurczony, tj. w 20 lub 40 °C, i w warunkach, dla których komponent pH-czulý powinien być napęczniały lub skurczony, tj. w pH 6.5 lub 3.0. Po kilkukrotnej zmianie warunków zarejestrowane prądy praktycznie nie różniły się od siebie. Zmodyfikowane elektrody były bardzo stabilne, co przejawiało się zachowaniem doskonałej odwracalności nawet po kilku miesiącach przechowywania oraz wykazywały się relatywnie szybkim procesem kurczenia i pęcznienia warstwy żelowej (krzywe woltamperometryczne zarejestrowane natychmiast po umieszczeniu elektrody w roztworze i po pewnym czasie w danej temperaturze lub pH miały tą samą wysokość). Kolejną techniką użytą do scharakteryzowania warstwy była spektroskopia impedancyjna. Na podstawie danych eksperymentalnych wykreślono wykresy Nyquista, na których miarą oporu przeniesienia ładunku pomiędzy elektrodą a próbnikiem elektroaktywnym jest średnica powstającego półkola. W warunkach, w których warstwa powinna wykazywać się największym stopniem napęcznienia, tj. w 20 °C i pH = 6.5, otrzymywane wykresy Nyquista posiadały najmniejsze półkola, które odpowiadały oporowi ok. 4 k Ω . Wzrost temperatury lub obniżenie pH, które prowadziły do kurczenia się warstwy żelowej powodowały znaczne zwiększenie oporu przeniesienia ładunku. Takie zachowanie związane jest z tworzeniem się bardziej zwartej struktury polimeru na powierzchni elektrody. Największy opór przeniesienia ładunku otrzymano w warunkach, w których obie sieci powinny być skurczone, tj. w 40 °C i pH = 3.0; wynosił on ok. 100 k Ω . Sposób modyfikacji, tj. otrzymanie jednej warstwy, usunięcie nieprzereagowanych indywiduów i otrzymanie kolejnej warstwy przez generowanie na powierzchni elektrody, czyli w pierwszej warstwie, wolnych rodników oraz zachowanie charakterystycznej czułości poszczególnych komponentów na zmiany czynników środowiskowych są mocnymi argumentami wskazującymi na otrzymanie przeplatających się sieci polimerowych na powierzchni elektrody.

Użycie mikrowagi kwarcowej okazało się użyteczne nie tylko do monitorowania modyfikacji powierzchni przewodzących cienkimi warstwami hydrożeli. Ciekawym zagadnieniem była również możliwość badania tą techniką objętościowego przejścia fazowego warstw żelowych. W tym celu zmodyfikowano kryształy kwarcu pokryte złotem odpowiednio:

nieusieciowanym i usieciowanym poli(*N*-izopropylakryloamidem) [H10]. Przy zachowaniu takich samych warunków eksperymentu całkowity spadek częstotliwości drgania kryształu w przypadku usieciowanego polimeru wyniósł ok. 3400 Hz, a dla nieusieciowanego 1400 Hz. Takie zachowanie sugeruje, że w obecności czynnika sieciującego powstaje warstwa o znacznie większej grubości. Ilość powstałego polimeru na powierzchni elektrod została określona przy użyciu mikroskopii SEM. Oszacowano, że wysuszona usieciowana warstwa miała ok. 500 nm, a nieusieciowana ok. 200 nm. Zmodyfikowane elektrody scharakteryzowano elektrochemicznie przy użyciu woltamperometrii cyklicznej oraz spektroskopii impedancyjnej w obecności heksacyjanożelazianu(II) i (III), w funkcji temperatury. Zarówno dla usieciowanej jak i nieusieciowanej warstwy otrzymano zależności podobne jak opisane w pracach [H4] i [H8], tj. duże obniżenie rejestrowanych prądów oraz znaczny wzrost oporu przeniesienia elektronu w temperaturach powyżej temperatury objętościowego przejścia fazowego. Dodatkowo zaobserwowano, że dla usieciowanej warstwy zmiany te są znacznie większe. Pomiary związane z badaniem wpływu temperatury na zmiany częstotliwości kryształu kwarcu pokrytego warstwą złota zmodyfikowanego polimerami, prowadzono przy użyciu specjalnie zaprojektowanego uchwytu, który umożliwił umieszczenie elektrody w termostatowanym naczynku elektrochemicznym (patrz rys. 4/H10). Następnie cyklicznie zmieniano temperaturę wody w zakresie 20 – 45 °C. Dla elektrody zmodyfikowanej nieusieciowanym polimerem początkowo obserwowano niewielki wzrost częstotliwości do ok. 300 Hz. Takie samo zachowanie zarejestrowano dla niezmodyfikowanej elektrody. Znaczny wzrost częstotliwości do ok. 1000 Hz pojawił się po przekroczeniu temperatury 33 °C i wartość ta utrzymywała się w trakcie dalszego wzrostu temperatury. Przy powrocie temperatury wyraźny spadek częstotliwości obserwowano po przekroczeniu temperatury 32 °C. Wzrost częstotliwości w trakcie grzania po przekroczeniu temperatury objętościowego przejścia fazowego związany jest z dehydratacją łańcuchów polimerowych i usunięciem znacznej ilości wody ze struktury żelu, co prowadzi do zmniejszenia masy warstwy polimerowej. Natomiast zmniejszenie częstotliwości w trakcie chłodzenia świadczy o zwiększeniu masy warstwy i jest związane z procesem pęcznienia filmu hydrożelowego. Obserwowana różnica temperatur objętościowego przejścia fazowego w trakcie grzania i chłodzenia związana jest z tworzeniem się wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami sieci polimerowej w fazie skurczonej. Podobny efekt obserwowano przy badaniu przejścia fazowego żelu pNIPA, przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej [57]. W przypadku warstwy usieciowanej wykres obrazujący zmiany częstotliwości w funkcji temperatury znacznie różni się od tego dla warstwy nieusieciowanej. Wyraźne spadki częstotliwości do znacznych ujemnych wartości pojawiają się przed procesem kurczenia i po procesie pęcznienia. Natomiast charakterystyczny wzrost i spadek częstotliwości odpowiadający odpowiednio kurczeniu i pęcznieniu cienkiej warstwy usieciowanego żelu ma miejsce w temperaturach charakterystycznych dla objętościowego przejścia fazowego. Różnice pomiędzy zachowaniem warstwy usieciowanej i nieusieciowanej mogą być związane z różnymi mechanizmami kurczenia i pęcznienia. Dla warstwy usieciowanej procesy te mogą zachodzić nie tylko w kierunku prostopadłym, ale także

równoległym do płaszczyzny elektrody, co może generować powstawanie dodatkowych sił działających na kryształ kwarcu. Dodatkowo, niespodziewane minima mogą być związane z mechanicznymi wibracjami sieci polimerowej związanymi z szybkim wypływaniem i wpływaniem do niej wody. Przedstawione wyniki wskazują, że przy użyciu mikrowagi kwarcowej można badać proces objętościowego przejścia fazowego. Jednak w przypadku usieciowanych struktur można wyznaczać tylko temperaturę tego procesu. Natomiast dla nieusieciowanych warstw, brak zaburzeń daje możliwość badania dodatkowych procesów zachodzących przy przejściu fazowym, np. oddziaływań pomiędzy polimerem a różnymi molekułami.

Zbadano także wpływ przejścia fazowego termoczułej cienkiej błony żelowej zmodyfikowanej kowalencyjne jednostkami elektroaktywnymi (pochodną ferrocenu) na aktywność elektrochemiczną elektrody [H5]. W tym celu elektrodę z węgla szklanego zmodyfikowano przy użyciu elektrochemicznie indukowanej polimeryzacji wolnorodnikowej siecią polimerową zbudowaną z monomerów NIPA, BIS i diakrylowej pochodnej cystyny. Tak otrzymaną warstwę zmodyfikowano metanoloferrocenem analogicznie do procedury zastosowanej do makrożeli. Przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej określono, że cała powierzchnia elektrod jest pokryta polimerem o grubości ok. 280 nm. Natomiast analiza EDS pozwoliła ustalić, na podstawie stosunku ilości atomów żelaza i siarki, że grupy -SH zostały zmodyfikowane ferrocenometaolem z wydajnością ok. 88 %. Zarejestrowane krzywe woltamperometryczne przy użyciu zmodyfikowanych elektrod, w temperaturze 20 °C, posiadały dobrze wykształcone piki utleniania i redukcji jednostek ferrocenowych. Prądy rejestrowane po objętościowym przejściu fazowym, w temperaturze 40 °C, były o ok. rząd wielkości mniejsze. Kształt krzywych woltamperometrycznych sugeruje, że proces ma charakter dyfuzyjny, co potwierdzono wykreślając zależność prądu piku od pierwiastka z szybkości polaryzacji. Zarówno w stanie napęczniałym jak i skurczonym zależności miały charakter liniowy. W rozważanym przypadku transport elektronów może odbywać się dwoma drogami: fizycznej mobilności centrów elektroaktywnych oraz przeskoku elektronów pomiędzy sąsiadującymi centrami. Analiza równania Dahms-Ruff (równanie 3/H5) opisującego wpływ obu tych dróg pozwoliła określić, że dominujący wpływ na transport ma fizyczna mobilność centrów elektroaktywnych. Przewaga fizycznej mobilności centrów elektroaktywnych ma niekorzystny wpływ na możliwość utleniania i redukcji wszystkich centrów elektroaktywnych znajdujących się w błonie żelowej, a tym samym wywoływania objętościowych przejść fazowych przez przykładanie odpowiednich potencjałów do elektrody. Rozwiązaniem może być tu wprowadzenie dodatkowych nanostruktur, które pozwoliłyby na lepszy kontakt elektryczny elektrody z dalej położonymi centrami red-ox. Natomiast otrzymanie dużych różnic pomiędzy prądami zarejestrowanymi dla błony żelowej znajdującej się w stanie napęczniałym i skurczonym sprawia, że otrzymany układ nadaje się do konstrukcji tzw. przełącznikowych systemów elektrochemicznych.

IV Podsumowanie

Za swoje najważniejsze osiągnięcia uważam:

a) otrzymanie termoczułych makro- i mikrożeli zmodyfikowanych zasadowymi aminokwasami: ornityną lub lizyną. Specyficzna modyfikacja aminokwasów pozwoliła wprowadzić grupy α -aminokwasowe do sieci polimerowej, które nadały możliwość kontrolowania znaku i ilości ładunku na sieci polimerowej oraz kompleksowania jonów metali. Otrzymane materiały polimerowe charakteryzują się specyficzną czułością na temperaturę, pH i stężenie jonów metali. Wykazano przydatność grup α -aminokwasowych do dalszej modyfikacji żeli związkami mogącymi współkompleksować jony metali a których uwalnianie można kontrolować poprzez odpowiednią zmianę pH. Otrzymane żele charakteryzują się także wysoką pojemnością sorpcyjną jonów metali.

b) funkcjonalizację termoczułego żelu diakrylową pochodną cystyny i jego dalszą modyfikację pochodną ferrocenu w celu otrzymanie elektroaktywnego i elektroczułego materiału. Zoptymalizowany zostały składy żelu tak, aby otrzymać najszersze okno temperaturowe, czyli zakres temperatury, w którym w zależności od stopnia utlenienia grup ferrocenowych obserwuje się duże różnice w stopniu napęcznienia żelu. Otrzymano materiał, który w zakresie temperatur 35 – 40°C, w zależności od stopnia utlenienia żelaza w kompleksie ferrocenowym zmienia objętość o rząd wielkości.

c) otrzymanie środowiskowo czułych, degradowalnych mikrożeli usieciowanych pochodną cystyny, jako obiektów do kontrolowanego uwalniania substancji czynnych. Wykazano, że mikrożel zawierający 3 % aminokwasu charakteryzuje się wysoką stabilnością w szerokich zakresach pH i mocy jonowej, obejmujących warunki fizjologiczne. W warunkach charakterystycznych dla komórek nowotworowych mikrożel uwalnia największą ilość (80 %) zmagazynowanego leku przeciwnowotworowego i ulega degradacji.

d) otrzymanie platformy, na bazie termoczułego hydrożelu, do detekcji oraz ilościowego oznaczanie cząsteczek DNA. Sam proces detekcji nie wymaga wstępnego znakowania oznaczanych indywidualów i opiera się na pomiarze zmiany temperatury objętościowego przejścia fazowego hydrożelu.

e) wykazanie, że dzięki dwufazowej syntezie można otrzymywać materiały kompozytowe składające się ze środowiskowo czułego hydrożelu i polimeru przewodzącego. Otrzymano kompozyty o klasycznych rozmiarach jak i mikrokompozyty, charakteryzujące się stosunkowo wysokim przewodnictwem, elektroaktywnością charakterystyczną dla polimeru przewodzącego oraz czułością na warunki środowiskowe typową dla składnika hydrożelowego. Ponadto wykazano, że zjawisko objętościowego przejścia fazowego ma duży, odwracalny wpływ na odpowiedź voltamperometryczną materiałów kompozytowych. Wykazano także przydatność dwufazowej syntezy do otrzymywania kompozytów trójskładnikowych, gdzie kolejnym składnikiem były nanocząstki metalu. Otrzymano materiał

nabrał dodatkowych cech, tj. właściwości katalitycznych i zdolności do tworzenia warstw na powierzchniach złotych, dzięki zastosowaniu diakrylowej pochodnej cystyny jako czynnika sieciującego.

f) opracowanie i zoptymalizowanie metody modyfikacji powierzchni elektrod platynowych o rozmiarach klasycznych i mikroelektrod, przy zastosowaniu elektrochemicznie indukowanej polimeryzacji wolnorodnikowej, cienkimi błonami środowiskowo czułego żel. Wykazano znaczny, odwracalny wpływ objętościowego przejścia fazowego na elektrochemiczne właściwości zmodyfikowanych elektrod.

g) opracowanie metody modyfikacji powierzchni przewodzących przeplatającymi się sieciami polimerowymi. Do tego celu wybrano pH-czułą sieć opartą na kwasie akrylowym i termoczułą sieć opartą o pNIPA. Przeprowadzona charakterystyka zmodyfikowanej elektrody wykazała jej dużą trwałość i czułość na warunki środowiskowe charakterystyczne dla poszczególnych komponentów.

h) określenie przydatności mikrowagi kwarcowej do monitorowania objętościowych przejść fazowych, zarówno usieciowanych jak i nieusieciowanych cienkich warstw hydrożelowych.

V cytowana literatura

- [1] J. Deng, H. Qinxiong, W. Zhilin, W. Yang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 2193.
- [2] P. Li, N. H. Kim, Siddaramaiah, J. H. Lee, *Composites Part B*, **2009**, 40, 275.
- [3] K. S. Pafiti, Z. Philippou, E. Loizou, L. Porcar, C. S. Patrickios, *Macromolecules*, **2011**, 44, 5352.
- [4] X. -J. Ju, L. -Y. Chu, L. Liu, P. Mi, Y. M. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 1112.
- [5] T. Itahara, T. Tsuchida, M. Morimoto, *Polym. Chem.*, **2010**, 1, 1062.
- [6] L. Wang, M. Liu, C. Gao, L. Ma, D. Cui, *React. Funct. Polym.*, **2010**, 70, 159.
- [7] L. Zhou, B. He, F. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, 192.
- [8] Y. Tao, L. Ai, H. Bai, X. Liu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2012**, 17, 3507.
- [9] M. Mahkam, *J. Biomed. Mater. Res. B*, **2005**, 75B, 108
- [10] W. Hyk, M. Karbarz, Z. Stojek, M. Ciszowska, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 864.
- [11] L. Yeghiazarian, H. Arora, V. Nistor, C. Montemagno, U. Wiesner, *Soft Matter*, **2007**, 3, 939.
- [12] L. Chu, Y. Li, J. Zhu, W. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 2124.
- [13] H. Tümtürk, N. Karaca, G. Demirel, F. Sahin, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2007**, 40, 281.
- [14] H. Tokuyama, K. Yanagawa, S. Sakohara, *Sep. Purif. Technol.*, **2006**, 50, 8.
- [15] H. Tokuyama, T. Iwama, *Langmuir*, **2007**, 23, 13104.
- [16] K. Yamashita, T. Nishimura, K. Ohashi, H. Ohkouchi, M. Nango, *Polym. J.*, **2003**, 35, 545.
- [17] A. Fernandez-Nieves, H. Wyss, J. Mattsson, D. A. Weitz, *Microgel Suspensions, Fundamentals and Applications*, WILEY-VCH, **2011**.

- [18] E. Katz, *Electroanalysis*, **2016**, 28, 1916.
- [19] H. Hiratani, C. Alvarez-Lorenzo, J. Chuang, O. Guney, A. Y. Grosberg, T. Tanaka, *Langmuir*, **2001**, 17, 4431.
- [20] M. Casolaro, S. Bottari, A. Cappelli, R. Mendichi, Y. Ito, *Biomacromolecules*, **2004**, 5, 1325.
- [21] M. Casolaro, *Macromolecules*, **1995**, 28, 2351.
- [22] Y. Q. Yu, H. J. Tian, X. Z. Chang, *Asian J. Chem.*, **2008**, 20, 4803.
- [23] B. S. Lokitz, A. J. Convertine, R. G. Ezell, A. Heidenreich, Y. Li, C. L. McCormick, *Macromolecules*, **2006**, 39, 8594.
- [24] T. Kiss, I. Sovago, A. Gergely, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 63, 597.
- [25] M. Karbarz, K. Pyrzynska, J. Romanski, J. Jurczak, Z. Stojek, *Polymer*, **2010**, 51, 2959.
- [26] N. Peppas, P. L. Ritger, *J. Controlled Release*, **1987**, 5, 37.
- [27] I. Galaev, B. Mattiasson, *Smart Polymers, Applications in Biotechnology and Biomedicine*, CRC Press, Second edition New York **2008**.
- [28] M. Hidaka, R. Yoshida, *Control. Release*, **2011**, 150, 171.
- [29] T. Tatsuma, K. Takada, H. Matsui, M. Oyama, *Macromolecules*, **1994**, 27, 6687.
- ³⁰ J. C. Gauding, M. H. Smith, J. S. Hyatt, A. Fernandez-Nieves, L. A. Lyon, *Macromolecules* **2012**, 45, 39.
- ³¹ Y. J. Pan, Y. Y. Chen, D. R. Wang, Ch. Wei, J. Guo, D. R. Lu, C. C. Chu, C. C. Wang, *Biomaterials*, **2012**, 33, 6570.
- [32] X. Zhang, S. Lü, C. Gao, C. Chen, X. Zhang, M. Liu, *Nanoscale*, **2013**, 5, 6498.
- [33] A. Kowalczyk, M. Fau, M. Karbarz, M. Donten, Z. Stojek, A. M. Nowicka, *Biosensors and Bioelectronics*, **2014**, 54, 222.
- [34] E. Zabost, W. Chmielowiec, T. Rapecki, M. Karbarz, Z. Stojek, *Electrochem. Commun.*, **2014**, 42, 50.
- [35] A. Kowalczyk, B. Wagner, M. Karbarz, A. M. Nowicka, *Sensors and Actuators B*, **2015**, 208, 220.
- [36] E. Zabost, W. Liwinska, M. Karbarz, E. Kurek, M. Lyp, M. Donten, Z. Stojek, *Bioelectrochemistry*, **2016**, 109, 1.
- [37] P. Dallas, D. Stamopoulos, N. Boukos, V. Tzitzios, D. Niarchos, D. Petridis, *Polymer*, **2007**, 48, 3162.
- [38] J. Huang, R. B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 851.
- [39] M. M. Oliveira, E. G. Castro, C. D. Canestraro, D. Zanchet, D. Ugarte, L. S. Roman, A. J. G. Zarbin, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 17063.
- [40] M. Gniadek, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochimica Acta*, **2010**, 55, 7737.
- [41] T. Tanaka, *Physica A*, **1986**, 140, 261.
- [42] S. Sun, P. Wu, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 4095.
- [43] C.-J. Weng, Y.-S. Jhuo, K.-Y. Huang, C.-F. Feng, J.-M. Yeh, Y. Wei, M.-H. Tsai, *Macromolecules*, **2011**, 44, 6067.
- [44] R. K. Pandey, V. Lakshminarayanan, *Appl. Catal. B-Environ.*, **2012**, 125, 271.
- [45] J. Reuber, H. Reinhardt, D. Johannsmann, *Langmuir*, **2006**, 22, 3362.
- [46] J. Zhou, G. Wang, J. Hu, X. Lu, J. Li, *Chem. Commun.* **2006**, 4820.
- [47] B. Amsden, *Macromolecules*, **1999**, 32, 874.
- [48] B. Amsden, K. Grotheer, D. Angl, *Macromolecules*, **2002**, 35, 3179.
- [49] A. G. Ogston, *Trans. Faraday Soc.*, **1958**, 54, 1754.

- [50] M. Karbarz, W. Hyk, Z. Stojek, *Electrochem. Commun.*, **11** (2009) 1217
- [51] K. Kaniewska, M. Karbarz, K. Ziach, A. Siennicka, Z. Stojek and W. Hyk, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120, 9540.
- [52] T. Motonaga, M. Shibayama, *Polymer*, **2001**, 42, 8925.
- [53] J. Zhang, N. Peppas, *Macromolecules*, **2000**, 33, 102.
- [54] K. Yamashita, T. Nishimura, M. Nango, *Polym. Adv. Technol.*, **2003**, 14, 18.
- [55] X. Xia, Z. Hu, *Langmuir*, **2004**, 20, 2094.
- [56] M. Karbarz, W. Hyk, Z. Stojek Z., *Electrochem. Commun.*, **2009**, 11, 1217.
- [57] Y. Gao, J. Yang, Y. Ding, X. Ye, *J. Phys. Chem. B*, **2014**, 118, 9460.

5. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO – BADAWCZYCH

5.A Podsumowanie dorobku naukowego

Liczba publikacji: 35

Liczba publikacji po uzyskaniu stopnia doktora: 30

Sumaryczny Impact Factor: 132.146

Raport cytowań (Web of Science, dane z dnia 25.01.2017 r.)

Liczba cytowań = 283 (8.1 / publikację)

Liczba cytowań bez autocytowań = 182 (5.2 / publikację)

Indeks Hirscha H = 11

5.B Publikacje stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionych w punkcie 4) przed uzyskaniem stopnia doktora, opublikowane w czasopiśmie z bazy Journal Citation Reports

- [M1] Hyk W., **Karbarz M.**, Stojek Z., Ciszowska M.
“Efficiency of Solute Release from Thermo-responsive Poly(N-isopropylacrylamide) Gels: Electrochemical Studies”
Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 864. (IF: 3.187)
- [M2] **Karbarz M.**, Gniadek M., Stojek Z.
“One Dimensional Volume-Phase Transition of N-Isopropylacrylamide Gels on the Surface of Gold Electrodes”
Electroanalysis, 17 (2005) 1396. (IF: 2.471)
- [M3] **Karbarz M.**, Stojek Z., Patrickios C. S.
“ABA triblock copolymer-based model networks in the bulk: Effect of the number of arms on microphase behaviour”
Polymer, 46 (2005) 7456. (IF: 3.586)
- [M4] **Karbarz M.**, Stojek Z., Georgiou T. K., Patrickios C.S.
“Microphase separation in ABA triblock copolymer-based model conetworks in the

bulk: Effect of loop formation”

Polymer, 47 (2006) 5182. (IF: 3.586)

[M5] **Karbarz M.**, Pulka K., Misicka A., Stojek Z.

“pH and temperature sensitive N-isopropylacrylamide ampholytic networks incorporating L-lysine”

Langmuir, 22 (2006) 7843. (IF: 3.993)

5.C Publikacje stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionym w punkcie 4) po uzyskaniu stopnia doktora, opublikowane w czasopismach z bazy Journal Citation Reports

W okresie badawczym po uzyskaniu stopnia doktora, poza jednotematycznym cyklem prac wymienionych w punkcie 4, będącym podstawą postępowania habilitacyjnego, powstało szereg dodatkowych prac z moim udziałem. Publikacje D1, D4 i D8 dotyczą badania właściwości elektrochemicznych i transportowych cysteiny i glutationu oraz oligopeptydów na bazie lizyny i argininy zmodyfikowanych grupami elektroaktywnymi. Badałem przydatność środowiskowo czułych żeli, jako matryc do unieruchamiania enzymów na powierzchniach elektrod [D3,D5]. Udało mi się także zainteresować tematyką żelową niektóre osoby zespołu badawczego, do którego należę, co zaowocowało serią publikacji dotyczących bioanalitycznych i fizykochemicznych aspektów unieruchamiania molekuł DNA w sieciach polimerowych [D2, D10, D11, D14 i D15]. Jestem również współautorem 3 prac czysto teoretycznych, dotyczących separacji mikrofaz w modelowych sieciach polimerowych. Dwie z nich powstały przed uzyskaniem stopnia doktora [M3 i M4], ale nie są opisane w mojej rozprawie doktorskiej. Ich kontynuacja jest praca D9. W pracach D6, D13 i D17 skupiłem się na badaniu transportu w sieciach polimerowych przy użyciu technik elektrochemicznych i magnetycznego rezonansu jądrowego. Zaangażowałem się także w badania nad receptorami soli [D12, D16 i D18] oraz sorbentami polimerowymi [D7].

[D1] Hyk W., **Karbarz M.**, Misterkiewicz B., Stojek Z.

“Voltammetric Studies of Diffusional and Migrational Transport of Ferrocene Derivative of Tripeptide Glutathione”

Journal of Physical Chemistry B, 111 (2007) 13090. (IF: 3.187)

[D2] Kowalczyk A., Nowicka A. M., **Karbarz M.**, Stojek Z.

„Thermoresponsive polymeric gel as a medium for examining interactions between dsDNA and an anticancer drug”

Analytical and Bioanalytical Chemistry, 392 (2008) 463. (IF: 3.125)

[D3] **Karbarz M.**, Gniadek M., Stojek Z.

“Electroanalytical Properties of ITO Electrodes Modified with Environment-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Gel and Prussian Blue”

Electroanalysis, 21 (2009) 1363. (IF: 2.471)

- [D4] **Karbarz M.**, Hyk W., Misterkiewicz B., Stojek Z.
„pH Affected Migrational Transport of Ferrocene Derivative of L-Cysteine in Aqueous Solutions. Voltammetric Studies”
Electrochimica Acta, 54 (2009) 1263. (IF: 4.803)
- [D5] Klis M., **Karbarz M.**, Stojek Z., Rogalski J., Bilewicz R.
„Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide) Gel for Immobilization of Laccase on Indium Tin Oxide Electrodes”
Journal of Physical Chemistry B, 113 (2009) 6062. (IF: 3.187)
- [D6] **Karbarz M.**, Hyk W., Stojek Z.
„Swelling ratio driven changes of probe concentration in pH- and ionic strength-sensitive poly(acrylic acid) hydrogels”
Electrochemistry Communications, 11 (2009) 1217. (IF: 4.569)
- [D7] **Karbarz M.**, Pyrzynska K., Romanski J., Jurczak J., Stojek Z.
“New Poly(N- δ -acryloyl ornithine) Gels Cross-Linked With N,N'-methylenebisacrylamide. Sorption Properties”
Polymer, 51 (2010) 2959. (IF: 3.586)
- [D8] Czupryniak J., Niedziałkowski P., **Karbarz M.**, Ossowski T., Stojek Z.
„Lysine and Arginine Oligopeptides Tagged with Anthraquinone: Electrochemical properties”
Electroanalysis 24 (2012) 975. (IF: 2.125)
- [D9] **Karbarz M.**, Stojek Z., Patrickios C. S.
“Microphase Separation in the Bulk in ABA Triblock Copolymer-Based Model Conetworks: Effects of Core Crowding and Loop Formation”
Macromolecular Theory and Simulations, 22 (2013) 323. (IF: 2.294)
- [D10] Kowalczyk A., Fau M., **Karbarz M.**, Donten M., Stojek Z., Nowicka A. M.
„Hydrogel with chains functionalized with carboxyl groups as universal 3D platform in DNA biosensors”
Biosensors and Bioelectronics, 54 (2014) 222. (IF: 7.476)
- [D11] Zabost E., Chmielowiec W., Rapecki T., **Karbarz M.**, Stojek Z.
„Strongly enhanced guanine electrooxidation caused by temperature induced volume-phase- and conformational transitions in DNA/PNIPAA composites”
Electrochemistry Communications, 42 (2014) 50. (IF: 4.569)
- [D12] Piątek P., **Karbarz M.**, Romański J.
“Boosting the salt recognition abilities of L-ornithine based multitopic molecular receptors by harnessing a double cooperative effect”
Dalton Transaction, 42 (2014) 8515. (IF: 4.177)
- [D13] Adrjan B., **Karbarz M.**, Koźmiński W., Stojek Z.
“Comparison of electrochemical- and nuclear magnetic resonance spectroscopy methods for determination of diffusion coefficients in gel environment”
Electrochimica Acta, 144 (2014) 228. (IF: 4.803)
- [D14] Kowalczyk A., Wagner B., **Karbarz M.**, Nowicka A. M.
“A dual DNA biosensor based on two redox couples with a hydrogel sensing platform

- functionalized with carboxyl groups and gold nanoparticles”
Sensors and Actuators B, 208 (2015) 220. (IF: 4.758)
- [D15] Zabost E., Liwinska W., **Karbarz M.**, Kurek E., Lyp M., Dontena M., Stojek Z.
“Electrochemical examination of ability of dsDNA/PAM composites for storing and releasing of doxorubicin”
Bioelectrochemistry, 109 (2016) 1. (IF: 3.556)
- [D16] **Karbarz M.**, Romański J.
“Dual Sensing by Simple Heteroditopic Salt Receptors Containing an Anthraquinone Unit”
Inorganic Chemistry, 55 (2016) 3616. (IF: 4.820)
- [D17] Kaniewska K., **Karbarz M.**, Ziach K., Siennicka A., Stojek Z., Hyk W.
„Electrochemical examination of the structure of thin hydrogel layers anchored to regular and microelectrode surfaces”
Journal of Physical Chemistry B, 120 (2016) 9540. (IF: 3.187)
- [D18] Ziach K., **Karbarz M.**, Romański J.
„Cooperative binding and extraction of sodium nitrite by a ditopic receptor incorporated into a polymeric resin”
Dalton Transactions, 45 (2016) 11639. (IF: 4.177)

Marcin Karbarz