

Załącznik nr 3A

do wniosku w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego

Autoreferat

***Funkcjonalizowane polimery aromatyczne
dedykowane procesom estryfikacji oraz adsorpcji***

dr Joanna Wolska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii

Zakład Analityki Chemicznej i Środowiskowej

Poznań, 2025

Spis treści

1. Imię i nazwisko	3
2. Posiadane dyplomy, tytuły i stopnie naukowe – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej	3
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń.....	4
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).	5
4.1. Wstęp.....	5
4.2. Wprowadzenie teoretyczne	5
4.3. Cele badawcze	9
4.4. Główne hipotezy badawcze.....	10
Część A – Stałe katalizatory kwasowe do estryfikacji	10
Część B – Adsorbenty do usuwania farmaceutyków z wody	10
4.5. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach przedstawionych do habilitacji	11
Część A - Stałe katalizatory kwasowe do estryfikacji [H1,H2,H4]	11
Część B – Adsorbenty do usuwania farmaceutyków z wody [H3,H5–H7]	22
4.6. Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia	43
Najważniejsze osiągnięcia opisane w Części A:	44
Najważniejsze osiągnięcia opisane w Części B:	45
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej.	46
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę.	49
6.1. Osiągnięcia dydaktyczne	49
6.2. Osiągnięcia organizacyjne	50
6.3. Osiągnięcia popularyzujące naukę	51
7. Inne informacje istotne z punktu widzenia kariery zawodowej	51
7.1. Współpraca naukowa z pracownikami macierzystej jednostki naukowej	51
7.2. Badania spoza zakresu tematycznego cyklu habilitacyjnego	51
7.3. Kierowanie projektami i udział w projektach badawczych	52
7.4. Nagrody wynikające z działań naukowych	52
7.5. Plany na przyszłość	52
8. Bibliografia	53

1. Imię i nazwisko: Joanna Wolska (z domu Kanigowska)

 0000-0002-6515-2027

 58822076900

2. Posiadane dyplomy, tytuły i stopnie naukowe – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

2019 doktor nauk chemicznych

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Syntezy i Struktury Związków Organicznych

Rozprawa doktorska pt. *Synteza α -(difluorometylo)styrenu i badania jego reaktywności w warunkach polimeryzacji rodnikowej*

promotor: prof. dr hab. Henryk Koroniak

promotor pomocniczy: prof. UAM dr hab. Justyna Walkowiak-Kulikowska

2014 magister chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Syntezy i Struktury Związków Organicznych

Praca magisterska pt. *Synteza α -(difluorometylo)styrenu i jego zastosowanie do tworzenia nowych materiałów polimerowych*

promotor: prof. dr hab. Henryk Koroniak

2012 licencjat chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Syntezy i Struktury Związków Organicznych

Praca licencjacka pt. *N-(1,3,3,3 tetrafluoropropenylo)dietyloamina jako nukleofilowy odczynnik fluorujący synteza i zastosowanie w reakcjach jodofluorowania jedno i dwupodstawionych alkenów*

promotor: prof. dr hab. Henryk Koroniak

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

11.2024 – obecnie adiunkt, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Analityki Chemicznej i Środowiskowej

03.2024 – 10.2024 starszy specjalista, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Analityki Chemicznej i Środowiskowej

01.2022 – 02.2024 starszy specjalista, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Syntezy i Struktury Związków Organicznych

07.2020 – 12.2021 adiunkt badawczy (stażysta podoktorski), Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Katalizy Heterogenicznej

09.2019 – 07.2020 starszy specjalista, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Syntezy i Struktury Związków Organicznych

Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń

1,3,5-TPB – 1,3,5-trifenylobenzen

AcH – kwas octowy

AMX – amoksycylina

ASA – kwas acetylosalicylowy

BCMB – 4,4'-bis(chlorometylo)-1,1'-bifenyl

CIP – cyprofloksacyna

COF – kowalencyjne szkielety organiczne

CP/MAS NMR – spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego dla ciał stałych

DCF – diklofenak

DMM – dimetoksymetan

DFMST – α -(difluorometylo)styren

DPP – fosforan(V) difenyłu

E_a – energia aktywacji

EA – analiza elementarna

EDA – etylenodiamina

FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

FTIR-ATR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera i z zastosowaniem techniki osłabionego całkowitego odbicia

FMST – α -(fluorometylo)styren

GPC – chromatografia żelowa

HCP – wysoko usieciowane polimery

HPLC – wysokosprawna chromatografia cieczowa

ICP-OES – spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie

IBU – ibuprofen

MeOH – metanol

M_n – średnie ciężary cząsteczkowe

MNZ – metronidazol

MOF – szkielety metalo-organiczne

NLPZ – niesteroidowe leki przeciwzapalne

NMR – spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego

NPX – naproksen

oxCl – chlorek oksalilu

PA – polimery aromatyczne

P-HCP – wysoko usieciowane polimery zawierające ugrupowania fosforanowe(V)

POP – porowate polimery organiczne

PSO – model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu

PST – polistyren

q_e – pojemność adsorpcyjna

SAC – stałe katalizatory kwasowe

S_EAr – aromatyczna substytucja elektrofilowa

SEM-EDS – skaningowa mikroskopia elektronowa połączona ze spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii

sHCP – sulfonowane wysoko usieciowane polimery

suCl – chlorek sukcyntyli

ST – styren

TGA – analiza termogravimetryczna

TEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa

TFMST – α -(trifluorometylo)styren

TOF – częstotliwość cykli katalitycznych

TC – tetracyklina

UV-Vis – spektroskopia w zakresie światła widzialnego oraz ultrafioletu

WHO – Światowa Organizacja Zdrowia

XPS – spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X

XRD – dyfrakcja rentgenowska

ΔG – energia Gibbsa

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

4.1. Wstęp

Niniejsze osiągnięcie naukowe stanowi spójny oraz tematycznie powiązany cykl siedmiu artykułów naukowych, oznaczonych symbolami [H1–H7], zatytułowany „*Funkcjonalizowane polimery aromatyczne dedykowane procesom estryfikacji oraz adsorpcji*”. Prace te zostały opublikowane w latach 2020-2025, po uzyskaniu przeze mnie stopnia naukowego doktora. Szczegółowy opis mojego indywidualnego wkładu merytorycznego w powstanie omawianych publikacji znajduje się w Załączniku 4. Prace [H1–H7] zostały uporządkowane w sposób chronologiczny, odzwierciedlając daty ich opublikowania.

Badania prowadzone w ramach omawianego cyklu skupiały się na funkcjonalizowanych polimerach aromatycznych, a ich głównym celem było opracowanie efektywnych metod syntezy polimerów oraz ich funkcjonalizacji, która umożliwiałaby pożądaną modyfikację właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów. W kolejnych etapach badania koncentrowały się na ocenie potencjału aplikacyjnego otrzymanych polimerów, zarówno jako katalizatorów reakcji estryfikacji [H2,H4], jak i adsorbentów do usuwania zanieczyszczeń farmaceutycznych z wody [H3,H5–H7]. Podział ten, wynikający z różnych zastosowań funkcjonalizowanych polimerów aromatycznych, pozwolił na wyodrębnienie dwóch komplementarnych bloków tematycznych: **Części A**, która dotyczyła ich roli jako stałych katalizatorów kwasowych oraz **Części B**, która skupiała się na ich zastosowaniu jako adsorbentów w procesach oczyszczania wody z farmaceutyków. Graficzne przedstawienie zakresu badań realizowanych w ramach cyklu [H1–H7] zaprezentowano na Rys. 1.

Należy podkreślić, że poniższe opracowanie stanowi jedynie zwięzłe podsumowanie i opis osiągnięcia naukowego. Szczegółowe informacje dotyczące syntezy i funkcjonalizacji polimerów aromatycznych, analizy ich właściwości fizykochemicznych oraz zastosowania w procesach estryfikacji i adsorpcji zostały przedstawione w załączonych kopiach publikacji oraz dedykowanych im suplementach, zawartych w Załączniku nr 5. Z kolei oświadczenia współautorów, określające ich indywidualny wkład merytoryczny w powstanie publikacji naukowych składających się na cykl [H1–H7], znajdują się w Załączniku nr 6.

4.2. Wprowadzenie teoretyczne

Dynamiczny rozwój technologii zwiększa zapotrzebowanie na materiały o ściśle zdefiniowanych właściwościach, dostosowanych do konkretnych zastosowań [1]. Do tej grupy materiałów zaliczają się polimery aromatyczne (PA), czyli polimery, których łańcuchy główne zawierają układy pierścieni aromatycznych. PA można otrzymać różnymi metodami, takimi jak polimeryzacja addycyjna czy kondensacyjna, co pozwala na kontrolę ich struktury i funkcjonalności. Grupa PA obejmuje związki o skrajnie różnych strukturach – od liniowych, takich jak polistyren (PST), po wysoko usieciowane porowate polimery organiczne (POPs, z ang. Porous Organic Polymers). Mimo znaczących różnic strukturalnych, wspólną cechą łączącą PA jest

obecność pierścieni aromatycznych – stabilnych, cyklicznych układów węglowych ze zdelokalizowanymi elektronami π . Dzięki tej stabilności oraz strukturze, PA stanowią doskonałą bazę do dalszych modyfikacji, umożliwiając otrzymywanie materiałów o jeszcze bardziej unikalnych i pożądanym właściwościach, takich jak funkcjonalizowane polimery aromatyczne (FPA), które znajdują szerokie zastosowanie, od przemysłu [2] po ochronę środowiska [3].

W niniejszym opracowaniu FPA rozumiane są jako PA, których struktura została trwale zmodyfikowana poprzez wprowadzenie grup funkcyjnych za pomocą wiązań kowalencyjnych [4]. Materiały te otrzymuje się głównie na dwa sposoby: (i) poprzez zastosowanie w trakcie polimeryzacji monomerów zawierających pożądaną grupę funkcyjną lub (ii) post-syntetycznie – poprzez modyfikację chemiczną wcześniej zsyntezowanych polimerów. Oba podejścia stanowią istotne narzędzia w chemii materiałowej, pozwalając na dostosowanie właściwości materiałów do konkretnych zastosowań. Funkcjonalizacja chemiczna pozwala nie tylko na poszerzenie gamy dostępnych polimerów, ale także na kontrolę polarności oraz kształtowanie właściwości hydrofobowo-hydrofilowych, co wpływa na zdolność FPA do specyficznych interakcji z innymi substancjami [5]. Funkcjonalizowane polimery aromatyczne zachowują kluczowe cechy PA, takie jak wysoka odporność chemiczna i termiczna, co sprzyja ich wielokrotnemu wykorzystaniu, ograniczając ilość odpadów i zwiększając opłacalność w dłuższym okresie użytkowania. Dodatkowo, właściwości fizykochemiczne FPA są silnie uzależnione od obecnych w ich strukturze grup funkcyjnych. Do PA można wprowadzać różnorodne grupy, w tym takie jak sulfonowe ($-\text{SO}_3\text{H}$) [6,7], nitrowe ($-\text{NO}_2$) [8], halogenowe ($-\text{X}$, gdzie X = fluor, chlor lub brom) [9], alkilowe ($-\text{R}$ np. grupa metylowa $-\text{CH}_3$) [10] czy acylowe ($\text{RCO}-$ np. grupa acetylowa $\text{CH}_3\text{CO}-$) [11]. Co więcej, grupy te mogą być przekształcane w inne, np. grupy karboksylowe ($-\text{COOH}$) [12], hydroksylowe ($-\text{OH}$) [13] czy aminowe ($-\text{NH}_2$) [14,15], co znacząco poszerza zakres możliwych modyfikacji strukturalnych. Grupy o charakterze kwasowym (np. $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ lub $-\text{OH}$) lub zasadowym (np. $-\text{NH}_2$) często zwiększają zdolność FPA do tworzenia wiązań wodorowych i elektrostatycznych, poprawiając ich hydrofilowość i dyspersję w środowisku wodnym. Z kolei grupy alkilowe (np. metylowa, $-\text{CH}_3$) i niektóre halogeny, takie jak fluor ($-\text{F}$), mogą zmniejszać zdolność PA do tworzenia wiązań wodorowych, zwiększając hydrofobowość polimerów. W rezultacie, materiały zawierające grupy alkilowe czy atomy fluoru mogą wykazywać zwiększoną odporność na działanie wody oraz rozpuszczalników polarnych [16]. Obecnie jedną z najczęściej stosowanych metod funkcjonalizacji polimerów i/lub monomerów jest aromatyczna substytucja elektrofilowa ($\text{S}_\text{E}\text{Ar}$). Reaktywność w reakcjach $\text{S}_\text{E}\text{Ar}$ zależy od właściwości elektronowych podstawników obecnych w pierścieniu aromatycznym oraz ich wpływu na stabilność cyklicznego karbokationu, będącego produktem pośrednim w tym typie reakcji. Grupy elektronodonorowe, takie jak $-\text{OH}$ czy $-\text{NH}_2$, zwiększają gęstość elektronową pierścienia aromatycznego, co ułatwia atak elektrofilu. Przeciwnie, grupy elektronoakceptorowe, takie jak $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, grupy halogenoalkilowe czy halogeny, zmniejszają tę gęstość, dezaktywując pierścień i obniżając jego reaktywność w reakcjach $\text{S}_\text{E}\text{Ar}$. Przykładowo, grupy halogenoalkilowe, takie jak trifluorometylowa ($-\text{CF}_3$), wykazują silne właściwości elektronoakceptorowe głównie przez efekt indukcyjny, co zmniejsza reaktywność pierścienia w reakcjach $\text{S}_\text{E}\text{Ar}$, zwłaszcza w pozycjach orto i para względem swojej pozycji. Inaczej jest w przypadku podstawników halogenowych, które mimo,

iż są elektronoakceptorowe, dzięki wolnym parom elektronowym mogą przekazywać elektrony do pierścienia, co zwiększa gęstość elektronową w pozycjach orto i para względem siebie, stabilizując pośredni karbokation w tych pozycjach. Mimo to, dominujący efekt indukcyjny generowany przez halogeny prowadzi do ogólnej dezaktywacji pierścienia aromatycznego w reakcjach S_EAr .

Funkcjonalizowane polimery aromatyczne znajdują szerokie zastosowanie w procesach wymagających specyficznych interakcji z reagentami i zdolności do tworzenia różnorodnych wiązań chemicznych. Przykładem jest estryfikacja, w której FPA mogą pełnić rolę stałych katalizatorów kwasowych (SAC, z ang. solid acid catalyst). Estryfikacja jest powszechnie znanym procesem zachodzącym w fazie ciekłej, obejmującym całokształt metod syntezy estrów. Ma ona istotne znaczenie przemysłowe, ponieważ estry są powszechnie wykorzystywane jako rozpuszczalniki, aromaty czy plastyfikatory [17]. Zgodnie z najnowszym raportem *Future Market Insights*, globalny rynek estrów do 2029 roku ma osiągnąć wartość aż 127,4 miliarda dolarów [18]. Jednym z najbardziej znanych przykładów estryfikacji jest reakcja kwasu karboksylowego z alkoholem, która może zachodzić w obecności, jak i bez katalizatora kwasowego. W przypadku braku katalizatora reakcja przebiega bardzo wolno, zależnie od autoprotolizy kwasu karboksylowego. Aby uzyskać wysoką wydajność, proces przeprowadza się w obecności katalizatora kwasowego, który działa jako donor protonów dla kwasu karboksylowego. Powszechnie stosowane katalizatory w reakcji estryfikacji to silne kwasy mineralne, takie jak kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4) czy kwas solny (HCl) [17]. Ich popularność wynika z dużej aktywności katalitycznej oraz stosunkowo niskiego kosztu. Mimo zalet, stosowanie tego typu katalizatorów homogenicznych wiąże się z wieloma problemami, takimi jak konieczność neutralizacji pozostałości, produkcja odpadów czy trudności w oddzieleniu katalizatora od mieszaniny poreakcyjnej. Korozyjność kwasów mineralnych stanowi dodatkowo zagrożenie dla bezpieczeństwa pracy i stosowanej aparatury. Atrakcyjną alternatywą są SAC, które są nietoksyczne, łatwe do oddzielenia z mieszaniny poreakcyjnej metodami filtracji lub dekantacji, a co istotne – często nadają się do ponownego użycia w kolejnych cyklach estryfikacji. Wykazują one również wysoką selektywność i są bardziej przyjazne dla środowiska. W obliczu zaostrzających się regulacji związanych z nurtem zielonej chemii, przemysł chemiczny dąży do opracowania jeszcze bardziej efektywnych SAC, które mogłyby skutecznie zastąpić kwasy mineralne. Jedną z obiecujących grup SAC są materiały oparte na FPA, zawierające grupy funkcyjne o charakterze kwasowym np. sulfonowe. Liczne badania wykazały, że żywice jonowymienne na bazie sulfonowanego polistyrenu i/lub poli(diwinylbenzenu), takie jak Amberlyst®, Amberlite® czy Dowex®, należą do najczęściej stosowanych SAC [19,20]. Mimo to, obecnie wykorzystywane katalizatory na bazie FPA mają pewne wady. Głównym wyzwaniem jest zwiększenie ich odporności na obecność wody w mieszaninie reakcyjnej. Kolejnym problemem jest niska zawartość grup kwasowych lub ich ograniczona reaktywność z powodu słabej dostępności centrów aktywnych dla reagentów. Ważnym wyzwaniem jest również opracowanie bardziej stabilnych katalizatorów na bazie FPA, które zachowają swoją aktywność katalityczną przez wiele cykli reakcyjnych. Istotne jest również dopracowanie odpowiedniego procesu regeneracji katalizatorów – choć FPA można ponownie wykorzystać, ich aktywność często spada po kilku cyklach reakcji [21–23].

FPA są także wykorzystywane jako adsorbenty w procesach oczyszczania wody [24]. Współczesny świat boryka się z problemem obecności zanieczyszczeń farmaceutycznych w ściekach, które z powodu niskiej skuteczności konwencjonalnych metod oczyszczania wody przenikają do środowiska przyrodniczego człowieka, zwłaszcza do wód powierzchniowych i gruntowych [25,26]. Zanieczyszczenia te pochodzą przede wszystkim z przemysłu farmaceutycznego, sektora opieki zdrowotnej (w tym szpitali) oraz z nadmiernego stosowania leków przez społeczeństwo. Najnowsze badania wskazują, że w rzekach i jeziorach na całym świecie obecne są antybiotyki z różnych klas, takich jak chinolony (np. cyprofloksacyna), sulfonamidy (np. sulfametoksazol) czy tetracykliny (np. tetracyklina) [27,28]. Na przykład, cyprofloksacyna (CIP), stosowana w leczeniu zakażeń dróg oddechowych i moczowych, została wykryta w wodach powierzchniowych miast w stężeniach poniżej 1 µg/l [29]. Wyższe stężenia tego antybiotyku odnotowano w ściekach szpitalnych (3–87 µg/l [30–32]) i z zakładów farmaceutycznych (do 31 mg/l [33]). Obecność antybiotyków w wodach może sprzyjać rozwojowi antybiotykoodporności, co według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO, z ang. World Health Organization) może prowadzić do blisko 10 milionów zgonów rocznie do 2050 roku [34]. Inną grupą zanieczyszczeń farmaceutycznych powszechnie obecnych w wodach są niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ), takie jak diklofenak, ibuprofen, czy kwas acetylosalicylowy. Leki te są powszechnie stosowane zarówno w medycynie, jak i weterynarii [35], a ich łatwa dostępność bez recepty, prowadzi do masowego i długotrwałego stosowania bez konsultacji lekarskiej. Nadmierne spożycie NLPZ powoduje poważne problemy środowiskowe. Na przykład, diklofenak (DCF), z rocznym globalnym zużyciem wynoszącym około 2000 ton, wykazuje wysoką toksyczność dla ryb i płazów, negatywnie wpływając na ich wątrobę, nerki i układ rozrodczy [36]. Stężenia DCF w wodach powierzchniowych wynoszą od kilku ng/l do kilku µg/l, a w ściekach komunalnych, np. na Gran Canarii w Hiszpanii, osiągają nawet 3,91 µg/l [37]. Co więcej, w nieoczyszczonych ściekach szpitalnych stężenie DCF może wynosić nawet 19,82 mg/l [38,39]. Obecność CIP i DCF w wodach wskazuje na pilną potrzebę opracowania skutecznych adsorbentów do usuwania tych substancji ze ścieków przed ich wprowadzeniem do środowiska przyrodniczego człowieka. Odpowiedzią na poszukiwania optymalnych adsorbentów do usuwania zanieczyszczeń farmaceutycznych z wody są FPA, szczególnie te, o trwałej porowatej strukturze i dużej powierzchni właściwej. Coraz większym zainteresowaniem cieszą się funkcjonalizowane wysoko usieciowane polimery (HCP, z ang. hyper-cross-linked polymers), o które łączą właściwości FPA, takie jak wysoka stabilność termochemiczna i mechaniczna, z cechami materiałów porowatych, jak duża powierzchnia właściwa (nawet do 3000 m²/g [40]) oraz sztywna, trójwymiarowa struktura [41]. Funkcjonalizowane HCP budzą rosnące zainteresowanie nie tylko ze względu na korzystne właściwości adsorpcyjne, lecz także z uwagi na niskie koszty oraz prostotę ich syntezy. HCP można stosunkowo łatwo i tanio zsyntezować wykorzystując reakcje Friedla-Craftsa [42]. Najczęściej stosowane metody syntezy tych polimerów to a) strategia sieciowania (tzw. „knitting strategy”), czyli sieciowanie aromatycznych bloków budulcowych (np. benzenu) za pomocą zewnętrznego odczynnika sieciującego (np. dimetoksymetanu) oraz b) polikondensacja aromatycznych bloków budulcowych z reaktywnymi grupami chloroalkilowymi (np. dichloroksylenu), w obecności katalizatorów kwasowych (np. FeCl₃). Mimo zalet, stosowanie funkcjonalizowanych HCP w adsorpcji pozostałości farmaceutyków napotyka kilka istotnych

wyzwań. Jednym z kluczowych problemów jest selektywność tych materiałów względem różnych klas zanieczyszczeń farmaceutycznych. Ze względu na różnorodność struktur stosowanych leków, konieczne jest opracowanie HCP o ściśle określonych właściwościach, dostosowanych do usuwania specyficznych farmaceutyków, co umożliwi ich skuteczne oddziaływanie z adsorbentem. Kolejnym wyzwaniem jest zapewnienie stabilności i trwałości adsorbentów w warunkach rzeczywistych, w tym w obecności różnych substancji obecnych w wodzie, takich jak sole mineralne czy związki organiczne. Co więcej, funkcjonalizowane HCP muszą zachować wysoką efektywność adsorpcji przez długi czas, być odporne na degradację chemiczną i biologiczną, a także wykazywać zdolność do regeneracji i ponownego użycia. Chociaż FPA, jak wspomniano wcześniej, wykazują duży potencjał do wielokrotnego użycia, proces ich regeneracji często wymaga stosowania agresywnych reagentów lub wysokich temperatur, co może prowadzić do wytworzenia dodatkowych zanieczyszczeń czy nawet degradacji polimerów. Optymalizacja metod regeneracji, które umożliwiają odzyskanie pełnej zdolności adsorpcyjnej przy minimalnych kosztach operacyjnych, pozostaje kluczowym kierunkiem badań. W przyszłości ważnym wyzwaniem w zakresie dalszego rozwoju adsorbentów na bazie HCP będzie także opracowanie materiałów o zwiększonej pojemności adsorpcyjnej, zdolnych do szybkiego i selektywnego usuwania zanieczyszczeń farmaceutycznych nawet w przypadku śladowej ilości tych zanieczyszczeń w wodzie i nadmiaru innych naturalnych składników wód (np. kationy/aniony występujące w wodach). Kluczowa w tym zakresie jest odpowiednia funkcjonalizacja, ponieważ, jak wskazują dane literaturowe, to właśnie grupy funkcyjne stanowią kluczowe centra adsorpcji, determinując selektywność oraz efektywność procesu usuwania leku z wody [7,43]. Zwiększenie liczby tych grup oraz ich optymalne rozmieszczenie w strukturze HCP może prowadzić do znacznej poprawy właściwości adsorpcyjnych tych materiałów, skracając czas adsorpcji oraz zwiększając stopień usuwania nawet śladowych ilości zanieczyszczeń. W związku z tym ukierunkowana funkcjonalizacja HCP nie tylko odpowiada na obecne wyzwania badawcze, ale także stanowi fundament przyszłych innowacji w dziedzinie zaawansowanych technologii oczyszczania wody oraz środowiska.

W obliczu rosnących wyzwań związanych z usuwaniem farmaceutyków z wody oraz potrzebą zastąpienia homogenicznych katalizatorów kwasowych, intensywne badania nad FPA stają się kluczowe. Projektowanie takich materiałów wymaga starannego doboru metod syntezy i funkcjonalizacji, dopasowanych do ich docelowych zastosowań. W związku z tym w swoich badaniach skupiłam się na FPA w kontekście ich roli w procesach adsorpcji i estryfikacji, co jest kluczowe dla zrozumienia mechanizmów ich działania oraz oceny ich potencjału do zastosowania w tych procesach.

4.3. Cele badawcze

Celem badań było otrzymanie funkcjonalizowanych polimerów aromatycznych oraz analiza ich właściwości fizykochemicznych w kontekście potencjalnego zastosowania tych materiałów jako katalizatorów w estryfikacji i/lub adsorbentów dla usuwania zanieczyszczeń farmaceutycznych z wody. Szczególną uwagę poświęcono zbadaniu wpływu wprowadzonych grup funkcyjnych na zależności między składem, strukturą i właściwościami tych polimerów a ich aktywnością katalityczną i/lub zdolnością do adsorpcji wybranych zanieczyszczeń.

Celem badań przeprowadzonych w **Części A** było określenie i zrozumienie czynników mających wpływ na aktywność katalityczną funkcjonalizowanych polimerów aromatycznych w estryfikacji. Badania koncentrowały się przede wszystkim na analizie wpływu fluorowanych grup alkilowych na proces funkcjonalizacji polimerów aromatycznych, ze szczególnym uwzględnieniem ich roli w modyfikacji właściwości elektronowych pierścieni aromatycznych oraz reaktywności kwasowych centrów aktywnych (tj. grup sulfonowych) w reakcji estryfikacji. Istotnym aspektem było również zrozumienie, w jaki sposób obecność grup fluorowanych wpływa na stabilność, właściwości powierzchniowe oraz efektywność katalizatorów w estryfikacji. Dodatkowo, badania miały na celu określenie, w jaki sposób stopień usieciowania polimerów aromatycznych wpływa na ilość, rozmieszczenie i dostępność kwasowych centrów aktywnych, a także na stabilność i aktywność katalityczną tych materiałów w procesie estryfikacji.

Celem badań w **Części B** było określenie, w jaki sposób różne grupy funkcyjne, takie jak sulfonowa ($-\text{SO}_3\text{H}$), fosforanowa(V) ($-\text{PO}_3\text{OH}$) czy aminowa ($-\text{NH}_2$), wprowadzone do struktury polimerów aromatycznych, modyfikują ich właściwości fizykochemiczne oraz zdolności adsorpcyjne w procesach oczyszczania wody. Szczególną uwagę poświęcono analizie mechanizmu adsorpcji przy udziale funkcjonalizowanych polimerów aromatycznych w kontakcie z różnymi zanieczyszczeniami farmaceutycznymi, ocenie ich selektywności oraz stabilności w trakcie adsorpcji, a także określenie podatności tych materiałów na regenerację i ponowne użycie. Istotnym aspektem prowadzonych badań było także określenie wpływu obecności dwóch różnych typów grup funkcyjnych w polimerach aromatycznych na ich skuteczność w usuwaniu farmaceutyków z wody, poprzez porównanie efektywności polimerów z jedną i dwiema grupami funkcyjnymi oraz analizę zakresu możliwych oddziaływań pomiędzy tymi grupami funkcyjnymi a stosowanymi zanieczyszczeniami.

4.4. Główne hipotezy badawcze

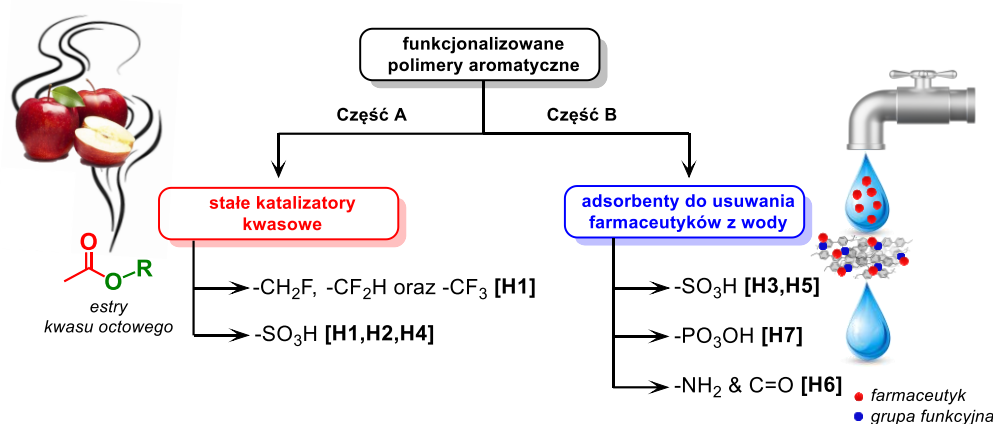
Część A – Stałe katalizatory kwasowe do estryfikacji

Pierwsza hipoteza badawcza zakładała, że wprowadzenie fluorowanych grup alkilowych do struktury polimerów aromatycznych zmieni właściwości elektronowe pierścieni aromatycznych, co wpłynie na ich reaktywność w procesie post-syntetycznego sulfonowania, determinując końcową zawartość grup sulfonowych w materiale. **Druga hipoteza** zakładała, że obecność fluorowanych grup alkilowych w sulfonowanych polimerach aromatycznych wpłynie na kwasowość protonów z grup $-\text{SO}_3\text{H}$, zwiększy stabilność polimerów, wpłynie na ich właściwości powierzchniowe oraz umożliwi uzyskanie większej aktywności katalitycznej w reakcji estryfikacji. **Trzecia hipoteza** zakładała, że w stopień usieciowania polimerów aromatycznych będzie wpływał na ilość wprowadzonych grup sulfonowych, ich rozmieszczenie i dostępność, a także na stabilność i aktywność katalityczną materiału w estryfikacji.

Cześć B – Adsorbenty do usuwania farmaceutyków z wody

Pierwsza hipoteza zakładała, że wprowadzenie różnych grup funkcyjnych, takich jak sulfonowa ($-\text{SO}_3\text{H}$), fosforanowa(V) ($-\text{PO}_3\text{OH}$) oraz aminowa ($-\text{NH}_2$), do struktury polimerów aromatycznych zmodyfikuje ich właściwości fizykochemiczne i powierzchniowe, co w efekcie zwiększy ich zdolność do adsorpcji

zanieczyszczeń farmaceutycznych z wody. **Druga hipoteza** zakładała, że obecność określonych grup funkcyjnych w strukturze polimerów aromatycznych wpłynie na selektywność tych materiałów wobec wybranych zanieczyszczeń, co w efekcie poprawi efektywność procesu oczyszczania wody i umożliwi efektywne adsorbowanie farmaceutyków występujących w niewielkich stężeniach w złożonych matrycach wodnych zawierających również różne jony i materię organiczną naturalnie występującą w wodzie. **Trzecia hipoteza** zakładała, że polimery aromatyczne, zawierające dwa różne typy grup funkcyjnych, będą wykazywać większą skuteczność w usuwaniu farmaceutyków z wody w porównaniu do polimerów z jedną grupą funkcyjną. Obecność dodatkowej grupy poszerzy zakres możliwych interakcji pomiędzy adsorbentem a zanieczyszczeniami o zróżnicowanej charakterystyce, co przełoży się na zwiększoną efektywność adsorpcji.



Rys. 1. Graficzne przedstawienie zakresu badań realizowanych w ramach cyklu [H1–H7].

4.5. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach przedstawionych do habilitacji

Część A - Stałe katalizatory kwasowe do estryfikacji [H1,H2,H4]

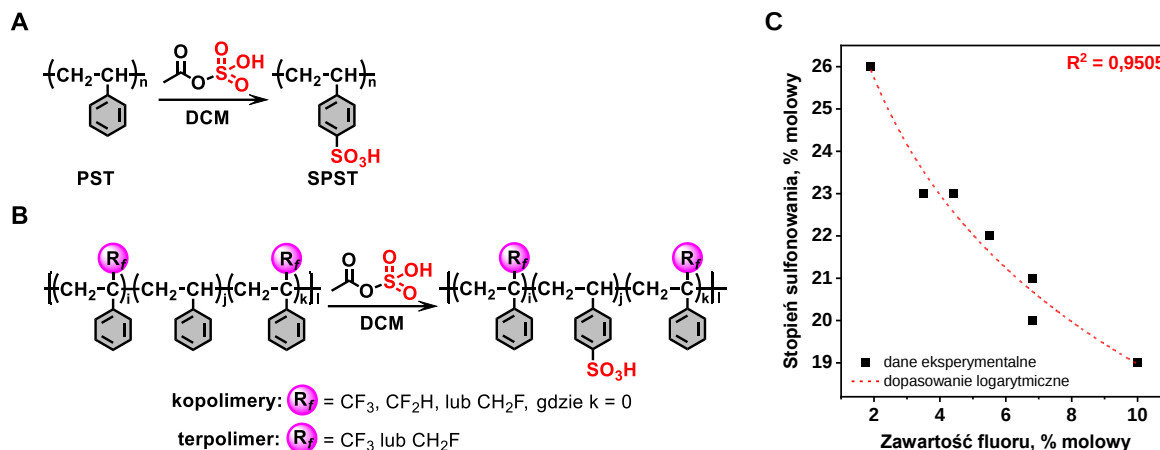
Badania mające na celu określenie czynników wpływających na reaktywność funkcjonalizowanych polimerów aromatycznych w estryfikacji rozpoczął od rozważań przedstawionych w pracy [H1]. Praca ta zapoczątkowała moje samodzielne badania i nadała kierunek dalszym pracom nad funkcjonalizacją materiałów polimerowych. Skupiłam się w niej na zbadaniu wpływu fluorowanych grup alkilowych, mono-, di- oraz trifluorometylowych ($-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CF}_2\text{H}$ oraz $-\text{CF}_3$), na reaktywność PST w reakcji post-syntetycznego sulfonowania. Polistyren wybrałam jako modelowy polimer aromatyczny, umożliwiający ocenę wpływu podstawników fluorowanych w badanym procesie, natomiast wybór fluorowanych grup metylowych podyktowany był ich unikalnymi właściwościami elektronowymi, wynikającymi z wysokiej elektroujemności fluoru (3,98 wg skali Paulinga [44]). Silne, a jednocześnie słabo polaryzowalne wiązanie węgiel–fluor zapewnia fluoropolimerom wyjątkową stabilność termochemiczną oraz hydrofobowy charakter. Cechy te uznałam wówczas za kluczowe z punktu widzenia projektowania katalizatorów do estryfikacji, zakładając, że sulfonowane fluoropolimery aromatyczne będą wykazywać wysoką reaktywność, odporność na działanie wody oraz trwałość w warunkach estryfikacji. Do badań wyselekcjonowałam serię siedmiu wcześniej otrzymanych funkcjonalizowanych polimerów aromatycznych – sześciu kopolimerów oraz jednego terpolimeru – opartych na fluorowanych pochodnych α -metylstyrenu: α -(fluorometylo)styrenie (FMST), α -(difluorometylo)-

styrenie (DFMST) oraz/lub α -(trifluorometylo)styrenie (TFMST), w połączeniu ze styrenem (ST), otrzymanych metodą polimeryzacji wolnorodnikowej. Polimery zawierające jednostki strukturalne z DFMST zostały przeze mnie otrzymane i w pełni scharakteryzowane (m.in. za pomocą spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR), chromatografii żelowej (GPC), analizy termogravimetrycznej (TGA) oraz pomiarów kąta zwilżania) [9]. Z kolei, seria polimerów aromatycznych na bazie FMST oraz TFMST, została przygotowana, scharakteryzowana i udostępniona mi do badań prowadzonych w ramach pracy [H1] przez prof. UAM dr hab. Justynę Walkowiak-Kulikowską z Zakładu Syntezy i Struktury Związków Organicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu [45]. Dodatkowo, do celów porównawczych do badań w pracy [H1] otrzymałam PST, który służył jako materiał odniesienia niezawierający grup fluorometylowych. W pracy [H1] przeprowadziłam szereg reakcji post-syntetycznej funkcjonalizacji wspomnianych polimerów aromatycznych z użyciem siarczanu acetylu ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{SO}_3\text{H}$) jako odczynnika sulfonującego (Schemat 1A-B). Wykazałam, że zastosowana metoda post-syntetycznego sulfonowania umożliwiła wprowadzenie grup sulfonowych do pierścieni aromatycznych wszystkich polimerów. Potwierdziły to dane uzyskane z analizy elementarnej (EA), które wykazały, że zawartość siarki w otrzymanych materiałach wynosiła od 5,1 do 7,9 % wag. Co więcej, analiza z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) potwierdziła, że jedyną formą siarki w strukturze polimerów były grupy $-\text{SO}_3\text{H}$ i nie otrzymałam polimerów zawierających niepożądane mostki sulfonowe ($-\text{SO}_2-$). W badaniach wykazałam również, że wraz ze wzrostem zawartości atomów fluoru w łańcuchu polimerowym malała efektywność post-syntetycznego sulfonowania (Schemat 1C). Zmniejszona zawartość grup sulfonowych przy zwiększonym udziale fluorowanych ugrupowań wynikała z silnego efektu indukcyjnego, wywołanego przez podstawniki fluorometylowe ($-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CF}_2\text{H}$ oraz $-\text{CF}_3$), które ze względu na wysoką elektroujemność atomu fluoru, obniżały znacząco gęstość elektronową pierścieni aromatycznych, do których były bezpośrednio przyłączone, ograniczając ich reaktywność względem zastosowanego odczynnika sulfonującego. Co istotne, efekt ten był częściowo przenoszony również na sąsiednie, niefluorowane pierścienie aromatyczne, przez co one także wykazywały obniżoną zdolność do ulegania reakcji sulfonowania ($\text{S}_\text{E}\text{Ar}$). W pracy [H1] wykazałam, że post-syntetyczne sulfonowanie przebiegło skutecznie, co potwierdziła analiza widm spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) dla tych związków. Dla wszystkich sulfonowanych polimerów zaobserwowałam pojawienie się nowych pasm charakterystycznych dla grup $-\text{SO}_3\text{H}$, w tym szerokiego pasma związanego z rozciągającymi drganiami wiązań O–H w grupach sulfonowych ($3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) oraz pasma odpowiadającego rozciągającym drganiom wiązań S=O (1350 , 1215 cm^{-1} , 1100 i 1040 cm^{-1}). Selektwność funkcjonalizacji potwierdzały pasma w zakresie $850\text{--}830\text{ cm}^{-1}$, wskazujące na obecność para-dwupodstawionych pierścieni fenylowych, co dowodzi, że grupy $-\text{SO}_3\text{H}$ zostały wprowadzone wyłącznie w pozycjach para pierścieni aromatycznych jednostek ST. W pracy [H1] wykazałam, że w trakcie sulfonowania polimerów nie powstały produkty dwupodstawienia orto lub meta. Kluczowym czynnikiem wpływającym na tę selektywność była najprawdopodobniej zawada przestrzenna, która preferencyjnie kierowała podstawienie elektrofilowe w pozycję para, uniemożliwiając reakcję w pozycjach orto i meta pierścieni fenylowych jednostek ST. Choć właściwości elektronowe podstawników fluorometylowych miały znaczny

wpływ na efektywność post-syntetycznej funkcjonalizacji, nie były jednak jedynym czynnikiem wpływającym na jej spadek w miarę wzrostu zawartości atomów fluoru w polimerze. Postęp reakcji sulfonowania sprawiał, że łańcuchy polimerowe stawały się coraz bardziej sztywne w wyniku wprowadzenia grup $-\text{SO}_3\text{H}$, co mogło wpływać na przestrzenną strukturę polimeru. Wraz ze wzrostem zawartości grup sulfonowych w polimerze, ich przestrzenna orientacja oraz interakcje w sieci polimerowej utrudniały dalsze sulfonowanie, sprawiając, że pierścienie aromatyczne stawały się mniej dostępne dla odczynnika sulfonującego. Na podstawie zachowania sulfonowanych fluoropolimerów podczas reakcji post-sulfonowania i izolacji wykazałam, że materiały te charakteryzują się unikalnymi właściwościami hydrofobowo-hydrofilowymi. Wraz z postępowaniem reakcji post-syntetycznego sulfonowania fluoropolimerów zaobserwowałam stopniowy spadek ich rozpuszczalności w dichlorometanie (DCM). Początkowo, przy niskiej zawartości grup sulfonowych, fluoropolimer wykazywał dobrą rozpuszczalność w DCM. Z czasem jednak, wraz ze wzrostem polarności materiału, rozpuszczalność w tym rozpuszczalniku malała, a ostatecznie zaobserwowałam stopniowe wytrącanie funkcjonalizowanego fluoropolimeru z mieszaniny reakcyjnej. Zjawisko to wynikało z ograniczonej kompatybilności sulfonowanego fluoropolimeru z niepolarnym rozpuszczalnikiem, spowodowanej obecnością polarnych grup $-\text{SO}_3\text{H}$, co prowadziło do obniżenia rozpuszczalności polimeru i separacji fazowej układu. Dodatkowo, analiza TGA wykazała, że sulfonowane fluoropolimery zawierały do 12 % wagowych wody, co potwierdzało ich hydrofilowy charakter. Efekt ten mógł również przyczynić się do obniżenia efektywności dalszego sulfonowania, ponieważ zmniejszona rozpuszczalność polimeru w środowisku reakcji mogła ograniczyć jego interakcje z odczynnikiem sulfonującym. Co ciekawe, mimo wyraźnej polarności, sulfonowane fluoropolimery nie rozpuszczały się w wodzie, lecz silnie pęczniały. Efekt pęcznienia mógł wynikać z działania grup $-\text{SO}_3\text{H}$, które wpływały na interakcje polimeru z wodą, podczas gdy fluorowane grupy metylowe ograniczały jego całkowitą rozpuszczalność w tym środowisku.

Informacje przedstawione w pracy [H1] utwierdziły mnie w przekonaniu, że grupy fluorometylowe znacząco modyfikują właściwości elektronowe pierścieni aromatycznych sulfonowanych polimerów aromatycznych na bazie fluorowanych pochodnych α -metylostyrenu (FMST, DFMST oraz TFMST) oraz ST, nadając im właściwości fizykochemiczne potencjalnie interesujące z perspektywy zastosowań katalitycznych. Zainspirowana tymi wynikami, w pracy [H2] postanowiłam zbadać potencjał tych materiałów jako stałych katalizatorów kwasowych (SAC), wykorzystując do tego celu modelową reakcję estryfikacji pomiędzy kwasem octowym (AcH) a *n*-butanolem (*n*-BuOH). Co ważne, wówczas takie podejście nie było jeszcze zbadane, a praca [H2] po raz pierwszy dostarczyła dowodów na katalityczne właściwości tego rodzaju sulfonowanych fluoropolimerów. Wybór modelowej reakcji estryfikacji był podyktowany jej prostotą, dobrze poznanym mechanizmem oraz możliwością monitorowania jej przebiegu za pomocą miareczkowania alkacymetrycznego. Oczekiwałam, że grupy fluorometylowe wpłyną na reaktywność grup sulfonowych, zwiększając ich kwasowość. Dodatkowo, wprowadzenie atomów fluoru mogło poprawić właściwości hydrofobowe tych katalizatorów. Było to szczególnie pożądane w przypadku SAC przeznaczonych do estryfikacji, ponieważ reakcja tworzenia estrów jest odwracalna, a obecność wody jako produktu ubocznego może przesunąć równowagę reakcji w stronę substratów. Hydrofobowość fluorowanych polimerów aromatycznych mogłaby

zatem ograniczyć dostęp wody do centrów aktywnych katalizatora, tym samym zmniejszając ryzyko hydrolizy powstałych estrów. Co więcej, w pracy [H2] zakładałam, że obecność atomów fluoru może również przyczynić się do poprawy właściwości termochemicznych sulfonowanych polimerów, co mogłoby mieć znaczenie dla ich stabilności i trwałości w warunkach estryfikacji.



Schemat 1. Schematyczne przedstawienie reakcji post-syntetycznego sulfonowania: **(A)** polistyrenu (PST) oraz **(B)** fluoropolimerów zawierających mono-, di- oraz trifluorometylowe grupy funkcyjne ($-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CF}_2\text{H}$ oraz $-\text{CF}_3$) z wykorzystaniem siarczanu acetylu ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{SO}_3\text{H}$) jako odczynnika sulfonującego. **(C)** Zależność zawartości fluoru w polimerze od wartości stopnia sulfonowania.

W celu zbadania wpływu grup fluorometylowych na reaktywność sulfonowanych polimerów aromatycznych, do badań wybrałam serię funkcjonalizowanych polimerów opisanych w pracy [H1], o średnich ciężarach cząsteczkowych (M_n) mieszczących się w zakresie od 9 200 do 23 700 g/mol. Ponadto, do badań włączyłam dwa dodatkowe fluorowane kopolimery FMST/TFMST ze ST, oznaczone na potrzeby niniejszego opracowania jako FPA1 i FPA2, których wartości M_n były znacznie wyższe i wynosiły odpowiednio 65 000 i 43 000 g/mol. Materiały te zostały mi udostępnione do badań w pracy [H2] dzięki uprzejmości prof. UAM dr hab. Justyny Wałkowiak-Kulikowskiej z Zakładu Syntezy i Struktury Związków Organicznych Wydziału Chemii UAM [16,45]. Wszystkie polimery zawierały grupy fluorometylowe o skrajnej zawartości atomów fluoru: $-\text{CH}_2\text{F}$ lub/i $-\text{CF}_3$, co umożliwiło ocenę wpływu jego zawartości na reaktywność katalizatorów w estryfikacji.

W pracy [H2] przeprowadziłam reakcje post-sulfonowania polimerów FPA1 oraz FPA2. Na podstawie wyników przedstawionych w pracy [H1], dotyczących odporności fluorowanych polimerów aromatycznych na działanie siarczanu acetylu, postanowiłam zastosować bardziej agresywny odczynnik sulfonujący jakim był kwas chlorosulfonowy (ClSO_3H). Uznałam, że ten reagent pozwoli na wprowadzenie większej ilości grup $-\text{SO}_3\text{H}$, co zostało potwierdzone za pomocą EA. Post-syntetyczna funkcjonalizacja z użyciem ClSO_3H umożliwiła uzyskanie sulfonowanych odpowiedników FPA1 (sFPA1) oraz FPA2 (sFPA2), zawierających odpowiednio 4,2 i 4,8 mmol/g grup sulfonowych. Te wartości były niemal dwukrotnie wyższe od tych uzyskanych w wyniku funkcjonalizacji siarczanem acetylu (od 1,6 do 2,5 mmol/g [H1]). Istotnym aspektem badań przedstawionych w pracy [H2] było określenie wpływu zastosowania bardziej agresywnego odczynnika sulfonującego, w porównaniu do badań opisanych w pracy [H1], na integralność strukturalną fluoropolimerów

oraz na lokalizację grup sulfonowych w ich łańcuchu polimerowym. Analiza widm FTIR wykazała, że kwas chlorosulfonowy nie powodował degradacji łańcucha polimerowego. W widmach sFAP1 i sFAP2, podobnie jak w przypadku ich niesulfonowanych odpowiedników (FPA1 i FPA2) obecne były charakterystyczne pasma, m.in.: w zakresie $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, przypisane do drgań rozciągających wiązań $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}$ w pierścieniach aromatycznych oraz pasma w zakresie $2960\text{--}2770\text{ cm}^{-1}$, świadczące o drganiach rozciągających wiązań $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ w alifatycznym fragmencie ST i fluorowanego metylostyrenu (FMST lub TFMST). Ponadto, widma FTIR sFPA1 i FPA2 wykazywały obecność charakterystycznych pasm w rejonie 1500 cm^{-1} , 1411 cm^{-1} oraz 828 cm^{-1} , które świadczyły o podstawieniu grup sulfonowych w pozycjach para pierścieni fenylowych. Efektywność post-syntetycznej funkcjonalizacji potwierdziło również pojawienie się nowych drgań, charakterystycznych dla grup sulfonowych, w tym pasm odpowiadającym asymetrycznym (1350 i 1215 cm^{-1}) oraz symetrycznym (1100 i 1040 cm^{-1}) drganiom rozciągającym wiązań S--O w grupach $\text{--SO}_3\text{H}$. Dodatkowo, w widmach zaobserwowałam szerokie pasmo w zakresie od 3700 do 3100 cm^{-1} , przypisane do drgań rozciągających wiązań O--H w grupach $\text{--SO}_3\text{H}$, co jednoznacznie potwierdziło efektywną post-syntetyczną funkcjonalizację. Szczególnie ważne było potwierdzenie, że wprowadziłam grupy $\text{--SO}_3\text{H}$ bez tworzenia niepożądanych mostków sulfonowych ($\text{R--SO}_2\text{--R}$). Widma XPS dla sulfonowanych polimerów wykazały obecność dwóch wyraźnych komponentów spin-orbitalowych w rejonie S 2p, przy energiach wiązań $169,9$ i $168,7\text{ eV}$ typowych dla siarki w grupach sulfonowych, odpowiadających odpowiednio składowym S $2p_{1/2}$ i S $2p_{3/2}$. Warto zauważyć, że brak komponentu w okolicach $167,9\text{ eV}$ jednoznacznie wykluczył obecność niepożądanych fragmentów difenylosulfonowych. W pracy [H2] wykazałam, że sulfonowane fluoropolimery charakteryzowały się lepszą stabilnością termiczną w porównaniu do niefluorowanego komercyjnego odpowiednika, jakim była żywica jonowymienna Dowex-50W. Porównanie temperatur T_{d10} dla polimeru FPA2 i Dowex-50W ujawniło, że fluorowany katalizator FPA2 miał wyższą temperaturę T_{d10} (294°C), przy której następuje utrata 10% masy, w porównaniu do Dowex-50W (286°C). Wynik ten potwierdzał, że obecność fluorowanych jednostek strukturalnych sprzyja uzyskaniu lepszej stabilności termicznej sulfonowanych katalizatorów opartych na polimerach aromatycznych.

Testy katalityczne serii sulfonowanych fluoropolimerów aromatycznych w reakcji estryfikacji AcH z *n*-BuOH zostały przeprowadzone we współpracy z prof. UAM dr hab. Katarzyną Stawicką z Zakładu Katalizy Heterogenicznej Wydziału Chemii UAM. Jako materiały referencyjne do testów katalitycznych użyto Dowex-50W oraz zsyntetyzowanego w ramach badań w pracy [H1] sulfonowanego polistyrenu (sPST). W celu oceny wpływu katalizatora na przebieg reakcji estryfikacji, przeprowadzono również próbę kontrolną bez katalizatora. Jego brak powodował, że reakcja przebiegała bardzo wolno, osiągając stopień przereagowania AcH poniżej 2% po 30 minutach i 20% po 4 godzinach. W przypadku materiału sPST konwersja AcH była wyższa niż w próbie kontrolnej, lecz wciąż znacznie niższa niż w reakcjach z użyciem serii sFPA. Warto zaznaczyć, że stopień przereagowania kwasu karboksylowego w obecności kopolimerów o stosunkowo niskich M_n (do $23\,700\text{ g/mol}$) osiągnął wartość około 45–50% po 30 minutach (przed osiągnięciem stanu równowagi) oraz 85% po 4 godzinach (po osiągnięciu stanu równowagi). Niestety, w trakcie tych reakcji katalizatory te ulegały całkowitemu rozpuszczeniu, tworząc układ jednofazowy (homogeniczny). Z kolei sulfonowane fluoropolimery

sFPA1 i sFPA o wyższych M_n (odpowiednio 65 000 oraz 43 000 g/mol) były stabilne i pozostawały heterogeniczne w warunkach reakcji, co jednoznacznie wskazuje, że rozpuszczalność polimerów sFPA zmniejszała się wraz ze wzrostem średnich ciężarów cząsteczkowych. Sulfonowane katalizatory FPA1 i FPA2 wykazały konwersję AcH wynoszącą odpowiednio 57 i 58%, po 30 minutach (jeszcze przed osiągnięciem stanu równowagi), podczas gdy żywica Dowex 50-W osiągnęła zaledwie 46%. Ze względu różnice w zawartości grup sulfonowych w analizowanych materiałach (Tabela 1), obliczono częstotliwość cykli katalitycznych (TOF, z ang. turnover frequency). Wartości TOF dla sFPA1, sFPA2 oraz Dowex-50W, obliczone na podstawie dostępnych centrów kwasowych tych katalizatorów (wyznaczonych metodą miareczkowania alkacymetrycznego) były zbliżone dla obu polimerów sFPA, lecz wyraźnie wyższe niż dla Dowex-50W. Niższa aktywność katalityczna (TOF) Dowex-50W, w porównaniu do polimerów sFPA1 i sFPA2, mogła wynikać z braku fluorowanych jednostek w strukturze komercyjnego materiału. Obecność grup $-CH_2F$ lub $-CF_3$ w strukturze polimerów sFPA, wykazujących silne właściwości elektronoakceptorowe, mogła obniżać gęstość elektronową w pierścieniach aromatycznych, co udowodniono w pracy [H1]. Z kolei, zmniejszenie gęstości elektronowej mogło zwiększyć moc kwasową centrów aktywnych katalizatorów sFPA1 i sFPA2, co sprzyjało uzyskaniu większego stopnia przereagowania AcH. Potencjalnie większa labilność protonu w grupach $-SO_3H$ obu fluoropolimerów, która jest kluczowa w początkowej fazie estryfikacji, umożliwiała efektywne powstanie reaktywnego elektrofilu z AcH, sprzyjając atakowi nukleofilowemu *n*-BuOH i tworzeniu octanu *n*-butylu. W kontekście różnic w aktywności katalizatorów, warto zauważyć, że najwyższe wartości TOF dla sFPA1 i FPA2 mogły wynikać także z lepszej dostępności centrów aktywnych, co potwierdziły dane z analizy elementarnej i miareczkowania alkacymetrycznego. Dla tych dwóch fluorowanych katalizatorów uzyskano wyraźnie większą liczbę dostępnych centrów kwasowych w porównaniu do Dowex-50W (Tabela 1). Ta właściwość mogła wynikać ze specyficznej samoorganizacji łańcuchów sulfonowanych fluoropolimerów. Już w trakcie badań w pracy [H1] zauważyłam, że bliskie sąsiedztwo grup fluorometylowych i sulfonowych sprzyjało uzyskaniu unikalnych właściwości hydrofobowo-hydrofilowych przez te materiały. W wyniku tego, najprawdopodobniej hydrofobowy rdzeń zbudowany z fluorowanych grup metylowych był otoczony warstwą z grup $-SO_3H$, co mogło przyczynić się do zmniejszenia rozpuszczalności polimerów w niepolarnych rozpuszczalnikach, jak również do ich pęcznienia w wodzie, bez całkowitego rozpuszczenia, jak wykazano w pracy [H1]. Zatem większą dostępność kwasowych centrów aktywnych oraz większą aktywność polimerów sFPA1 i sFPA2 w porównaniu do Dowex-50W można również przypisać specyficznej strukturze obu sFPA, a uzyskane wyniki wskazywały na korzystny wpływ fluorowanych grup metylowych na aktywność katalizatorów na bazie sFPA w estryfikacji AcH z *n*-BuOH.

Kluczowym elementem badań przedstawionych w pracy [H2] była ocena stabilności katalizatorów sFPA1 i sFPA2 w kolejnych cyklach estryfikacji. Wykazano, że katalizatory te zachowywały wysoką aktywność przez pięć cykli, z minimalnym spadkiem po pierwszym cyklu. Po tym etapie aktywność ustabilizowała się na satysfakcjonującym poziomie (ok. 45% konwersji AcH po zaledwie 30 minutach reakcji). Niewielkie obniżenie aktywności po pierwszym cyklu katalitycznym mogło być efektem częściowego wymywania grup $-SO_3H$, co wymagało dalszej analizy i będzie omówione we fragmencie poświęconym wynikom uzyskanym

w pracy [H3]. Mimo to, brak zmian w aktywności materiałów po drugim cyklu pozwolił potwierdzić trwałość sulfonowanych centrów aktywnych i wysoką odporność katalizatorów na bazie fluoropolimerów na dezaktywację.

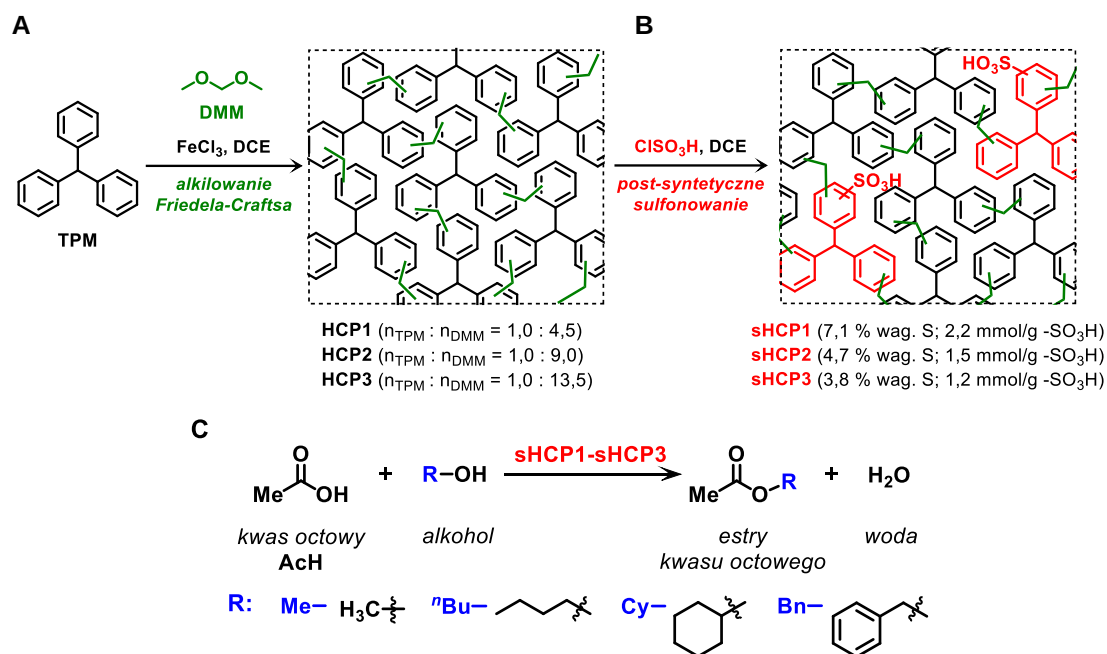
Tabela 1: Zestawienie liczby centrów kwasowych oraz wartości częstotliwości cykli katalitycznych (TOF) dla sulfonowanych polimerów (sFAP1 i sFAP2) oraz komercyjnego katalizatora Dowex-50W – na podstawie publikacji [H2].

I.p.	Katalizator	Liczba centrów kwasowych [mmol/g] ^a	Liczba dostępnych centrów kwasowych [mmol/g] ^b	TOF [1/min] ^c
1.	sFAP1	4,2	4,2	1,8
2.	sFAP2	4,8	4,3	1,7
3.	Dowex-50W	5,1	4,4	1,4

^a Wartość określona na podstawie analizy elementarnej. ^b Wartość określona metodą miareczkowania alkacymetrycznego. ^c TOF obliczono jako liczbę moli przereagowanego kwasu octowego (AcH) przypadającą na jeden mol centrów kwasowych (wyznaczonych na podstawie miareczkowania alkacymetrycznego) w czasie jednej minuty; wartość konwersji AcH odnosi się do stanu po 30 minutach trwania reakcji; szczegóły w publikacji [H2].

Wyniki prac [H1,H2] wskazywały, że wartość M_n była kluczowym czynnikiem wpływającym na rozpuszczalność i stabilność polimerów stosowanych jako stałe katalizatory kwasowe w reakcjach estryfikacji. Ważna była nie tylko optymalna ilość, ale także dostępność kwasowych centrów aktywnych. Z tego względu zdecydowałam na zastosowanie porowatych, wysoko usieciowanych polimerów (HCP), które miały zapewnić wysoką stabilność, dużą powierzchnię właściwą wynikającą z mezoporowatej struktury materiału oraz lepszą dostępność centrów aktywnych dla reagentów. Z tych powodów w pracy [H4] podjęłam się analizy czynników wpływających na aktywność sulfonowanych HCP (sHCP) w estryfikacji kwasu octowego (AcH) z czterema alkoholami o różnych strukturach (metanolem, MeOH; *n*-butanolem, *n*-BuOH; cykloheksanolem CyOH; lub alkoholem benzylowym, BnOH) (Schemat 2C). Badania te wynikały z istotnych luk w literaturze, które wskazywały na trudności w jednoznacznym określeniu roli poszczególnych czynników wpływających na reaktywność sHCP w estryfikacji, z powodu jednoczesnej zmienności wielu właściwości fizykochemicznych stosowanych katalizatorów. Zgodnie z literaturą [46], otrzymywano sHCP o podobnej zawartości grup $-SO_3H$, ale różniących się właściwościami powierzchniowymi – hydrofilowymi i hydrofobowymi – w zależności od zastosowanych bloków budulcowych. Wniosek, że sHCP o właściwościach hydrofobowych wykazują wyższą reaktywność w estryfikacji, wydawał mi się nie w pełni uzasadniony, ponieważ materiały te różniły się także pod względem powierzchni właściwej. Sugerowało to, że wzrost reaktywności mógł wynikać zarówno z hydrofobowości, jak i większej powierzchni właściwej, która zapewniała lepszą dostępność centrów aktywnych dla reagentów. Z tych względów, celem moich badań była ocena wpływu gęstości usieciowania HCP na ich właściwości fizykochemiczne i aktywność katalityczną w estryfikacji. W tym celu opracowałam serię HCP metodą sieciowania („knitting strategy”) trifenylometanu (TPM) z dimetoksymetanem (DMM) w obecności katalizatora $FeCl_3$, stosując różne stosunki molowe TPM:DMM (1,0:4,5, 1,0:9,0 i 1,0:13,5), co pozwoliło uzyskać odpowiednio polimery HCP1, HCP2 i HCP3 (Schemat 2A). Następnie, polimery te poddałam post-syntetycznemu sulfonowaniu kwasem $ClSO_3H$, otrzymując ich sulfonowane odpowiedniki:

sHCP1, sHCP2 i sHCP3 (Schemat 2B). Szczegółową charakterystykę morfologiczną, strukturalną i fizykochemiczną badanych polimerów omówiono w **Części B** niniejszego opracowania, w kontekście badań przedstawionych w pracy [H3], w której analizowano skuteczność tej serii materiałów jako adsorbentów do usuwania cyprofloksacyny z wody. Aby umożliwić przejrzystą analizę wpływu czynników na aktywność katalityczną katalizatorów na bazie sHCP, na potrzeby pracy [H4] zaprojektowałam materiały o zbliżonej powierzchni właściwej (538–628 m²/g) i średnim rozmiarze porów (3,7 nm). Kluczową różnicą między katalizatorami była zawartość siarki, która osiągnęła najwyższy poziom w materiale o najniższym stopniu usieciowania (sHCP1). W badaniach w pracy [H3] zaobserwowałam, że efektywność post-syntetycznego sulfonowania malała wraz ze wzrostem stopnia usieciowania, co zostanie szerzej omówione w dalszej części niniejszego opracowania. W przypadku materiału o najwyższym stopniu usieciowania (sHCP3) zawartość siarki była niemal dwukrotnie niższa niż dla sHCP1 (1,2 vs. 2,2 mmol/g). Dodatkowo, wyniki uzyskane z miareczkowania alkacymetrycznego ujawniły, że liczba dostępnych centrów zdolnych do wymiany jonowej odpowiadała zawartości siarki określonej za pomocą analizy elementarnej, podczas gdy analiza XPS potwierdziła, że jedną formą siarki we wszystkich polimerach były wyłącznie grupy –SO₃H [H3]. Oznaczało to, że wszystkie grupy sulfonowe w sHCP były dostępne dla reagentów. Testy katalityczne z udziałem serii polimerów w reakcji estryfikacji AcH z *n*-BuOH wykazały, że niefunkcjonalizowane HCP wykazywały znikomą aktywność (10% konwersji AcH vs. 6% w próbie kontrolnej bez katalizatora, Rys. 2A).



Schemat 2. Dwuetapowa ścieżka syntetyczna sulfonowanych, wysoko usieciowanych polimerów (sHCP1–sHCP3) na bazie tryfenylometanu (TPM), obejmująca: **(A)** alkilowanie Friedela-Craftsa z wykorzystaniem dimetoksymetanu (DMM) jako czynnika sieciującego oraz **(B)** post-syntetyczne sulfonowanie wyjściowych polimerów HCP1–HCP3 z użyciem kwasu chlorosulfonowego (ClSO₃H) jako odczynnika sulfonującego – na podstawie publikacji [H3]. DCE oznacza 1,2-dichloroetan. **(C)** Reakcja estryfikacji kwasu octowego (AcH) z alkoholami o zróżnicowanej strukturze: metanolem (MeOH), *n*-butanolem (*n*-BuOH), cykloheksanolem (CyOH) oraz alkoholem benzylowym (BnOH), z użyciem stałych katalizatorów kwasowych sHCP1–sHCP3 – na podstawie publikacji [H4].

Sulfonowanie znacznie zwiększyło aktywność katalizatorów, potwierdzając rolę grup $-\text{SO}_3\text{H}$ jako centrów aktywnych w tej reakcji. Najwyższą konwersję AcH uzyskałam w reakcji z użyciem katalizatora sHCP1, który zawierał najwięcej grup $-\text{SO}_3\text{H}$. Materiał ten umożliwił uzyskanie niemal dwukrotnie wyższej konwersji AcH niż ta, zaobserwowana dla komercyjnego stałego katalizatora kwasowego jakim był Amberlyst-15, zawierający znacznie większą ilość grup sulfonowych niż sHCP1 (Rys. 2A). Co więcej, chciałabym podkreślić, że choć sHCP1 zawierał około dwa razy więcej siarki niż sHCP3 (2,2 vs. 1,2 mmol/g, odpowiednio; Schemat 2B), jego aktywność była tylko nieznacznie wyższa niż ta obserwowana dla próbki sHCP3 (54% vs. 44%; Rys. 2A). Ponadto, zbliżoną konwersję AcH osiągnęły też sHCP2 i sHCP3 (45% vs. 44%; Rys. 2A), mimo istotnych różnic w zawartości siarki w tych dwóch materiałach (Schemat 2B). Dla oceny reaktywności pojedynczej grupy $-\text{SO}_3\text{H}$ obliczono wartości TOF. Co ciekawe, najwyższą wartość TOF uzyskano dla grup sulfonowych w sHCP3 – polimerze o największym stopniu usieciowania i jednocześnie najmniejszej ilości siarki. Ponadto, zaobserwowałam trend wskazujący, że wraz ze spadkiem stopnia usieciowania matrycy polimerowej malała reaktywność pojedynczej grupy sulfonowej (Tabela 2). Zależność tę potwierdziły również reakcje z innymi alkoholami (MeOH, CyOH i BnOH) (Tabela 2). Co więcej, we wszystkich tych reakcjach wartości TOF obliczone dla serii sHCP były znacznie wyższe niż te uzyskane dla komercyjnego Amberlystu-15 (Tabela 2).

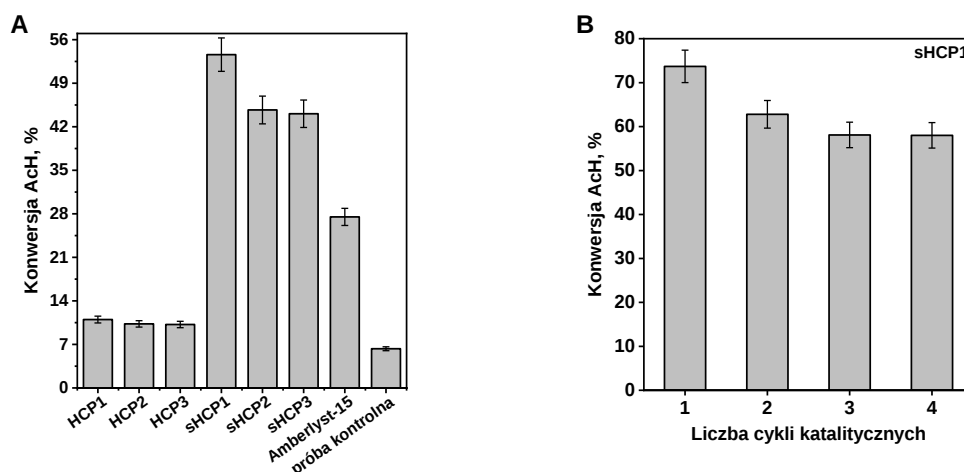
Tabela 2: Konwersja kwasu octowego oraz wartości TOF obliczone dla reakcji estryfikacji z różnymi alkoholami z wykorzystaniem katalizatorów na bazie serii sHCP (sHCP1–sHCP3) oraz komercyjnego Amberlyst-15 – na podstawie publikacji [H4].

Katalizator	MeOH		BnOH		<i>n</i> -BuOH		CyOH	
	Konwersja AcH [%]	TOF ^a [1/h]	Konwersja AcH [%]	TOF ^a [1/h]	Konwersja AcH [%]	TOF ^a [1/h]	Konwersja AcH [%]	TOF ^a [1/h]
sHCP1	41,5	2,49	57,6	3,46	32,4	7,79	24,2	1,45
sHCP2	33,7	2,93	55,9	4,87	25,2	8,78	22,9	1,99
sHCP3	29,1	3,27	55,0	6,18	25,3	11,36	22,3	2,50
Amberlyst-15	30,1	0,86	55,2	1,58	27,5	1,57	13,4	0,38

^a TOF został obliczony jako liczba moli AcH przereagowanego z udziałem 1 mola grup sulfonowych (wyznaczonych metodą miareczkowania alkacymetrycznego) w ciągu 1 godziny. Szczegóły dotyczące warunków eksperymentów oraz obliczeń zawarte są w pracy [H4].

Jak wcześniej wspomniałam, katalizatory użyte w badaniach charakteryzowały się porównywalną powierzchnią właściwą i porowatością, co pozwalało wykluczyć wpływ tych parametrów na zwiększoną reaktywność grup $-\text{SO}_3\text{H}$ poprzez poprawę dostępności centrów aktywnych. Tym samym na reaktywność grup sulfonowych mogły wpływać inne czynniki, takie jak moc kwasowa i hydrofilowość matrycy polimerowej, które – zgodnie z literaturą – korelują z ilością grup $-\text{SO}_3\text{H}$ [46,47]. W odniesieniu do mocy kwasowej ustaliłam, że jej obniżenie sprzyja wyższej reaktywności grup $-\text{SO}_3\text{H}$ w reakcji estryfikacji [47]. W związku z tym, najniższą reaktywność grup $-\text{SO}_3\text{H}$ w strukturze sHCP1 można wytłumaczyć ich najwyższą mocą kwasową. Jednak istotne różnice w wartościach TOF dla sHCP2 i sHCP3, mimo podobnej zawartości siarki, wskazywały, że znacznie wyższa reaktywność (wyrażona jako TOF) materiału sHCP3 nie może być przypisana wyłącznie różnicom w mocy kwasowej centrów aktywnych w tych polimerach. Sugerowało to, że kluczowe znaczenie

miały właściwości hydrofobowo-hydrofilowe matrycy polimerowej. Aby lepiej to wyjaśnić, przeprowadziłam dodatkowe eksperymenty mające na celu zrozumienie mechanizmu estryfikacji AcH i *n*-BuOH, z użyciem sHCP1 jako katalizatora. Zgodnie z wcześniejszymi badaniami, estryfikacja katalizowana przez SAC najczęściej przebiegała według mechanizmu Eley-Rideala (E-R) lub Langmuira-Hinshelwooda (L-H) [48]. W mechanizmie E-R jeden reagent (np. alkohol) chemisorbuje się na powierzchni katalizatora, a drugi (np. kwas) reaguje z nim z roztworu. W mechanizmie L-H oba reagenty muszą zostać zaadsorbowane na powierzchni katalizatora, aby ulec reakcji estryfikacji. Generalnie, mechanizm reakcji estryfikacji zależy m.in. od typu reagentów, warunków prowadzenia procesu czy właściwości katalizatora, co sprawia, że nie ma jednoznacznej reguły pozwalającej przewidzieć, który ze wspomnianych mechanizmów będzie dominował w danych warunkach. Aby wyjaśnić przebieg estryfikacji *n*-BuOH na powierzchni sHCP, przeprowadziłam dodatkowe testy katalityczne poprzedzone pre-adsorpcją wybranych reagentów. Analizowałam m.in. wpływ długości czasu pre-adsorpcji oraz kolejności dodawania AcH i *n*-BuOH. Wyniki ujawniły, że ani krótki czas kontaktu reagentów z katalizatorem, ani ich kolejność dodawania nie miały istotnego wpływ na efektywność estryfikacji. Zgodnie z obserwacjami, długotrwała pre-adsorpcja AcH nie wpłynęła znacząco na jego konwersję. Jedynie długotrwała pre-adsorpcja *n*-BuOH prowadziła do zauważalnego wzrostu konwersji AcH. Co ciekawe, gdy oba reagenty były poddane długotrwałej pre-adsorpcji na powierzchni katalizatora sHCP1, konwersja AcH okazała się identyczna z tą uzyskaną w eksperymencie bez pre-adsorpcji jakiegokolwiek reagentu, jak również z tą po pre-adsorpcji wyłącznie AcH. Na podstawie uzyskanych wyników wykazałam, że etapem limitującym szybkość estryfikacji była chemisorpcja *n*-BuOH.



Rys. 2. (A) Konwersja kwasu octowego w reakcji estryfikacji z *n*-butanolem w obecności niesulfonowanych oraz sulfonowanych wysoko usieciowanych polimerów jako stały katalizatorów kwasowych. Amberlyst-15 zastosowano jako materiał odniesienia. *Warunki reakcji:* AcH (3,84 g, 3,66 ml, 1,0 ekw., 64,0 mmol), *n*-BuOH (9,49 g, 11,71 ml, 2,0 ekw., 128,0 mmol), 20 mg katalizatora (z wyłączeniem próby kontrolnej), 400 obr./min, 100 °C, 120 min. **(B)** Stabilność katalizatora sHCP1 podczas czterech cykli katalitycznych. *Warunki reakcji:* AcH (3,84 g, 3,66 ml, 1,0 ekw., 64,0 mmol), *n*-BuOH (9,49 g, 11,71 ml, 2,0 ekw., 128,0 mmol), 30 mg katalizatora, 400 obr./min, 100°C, 240 min. Szczegóły zawarte są w publikacji [H4].

Dodatkowo, wyniki sugerowały, że AcH miał większe powinowactwo do powierzchni sHCP1 niż *n*-butanol, co powodowało, że chemisorpcja kwasu karboksylowego ograniczała efektywność chemisorpcji *n*-BuOH.

Ponieważ chemisorpcja AcH zmniejszała dostępność aktywnych centrów kwasowych do aktywacji alkoholu, a chemisorpcja alkoholu była etapem limitującym szybkość reakcji, wnioskowałam, że estryfikacja na powierzchni sHCP1 najprawdopodobniej przebiegała zgodnie z mechanizmem L-H. Na podstawie uzyskanych wyników nie można było jednak całkowicie wykluczyć przebiegu estryfikacji zgodnie z mechanizmem E-R, w którym chemisorbowana i aktywowana na powierzchni polimeru cząsteczka alkoholu ulega reakcji z kwasem karboksylowym znajdującym się w roztworze (nie zaadsorbowanym na powierzchni katalizatora), prowadząc do powstania estru. Jednoznaczne określenie mechanizmu reakcji wymagałoby dalszych badań w tym zakresie. Niemniej jednak, przeprowadzone przeze mnie testy pozwoliły bez wątpienia wykazać, że chemisorpcja alkoholu odgrywa ważną rolę w przebiegu reakcji estryfikacji na powierzchni katalizatora sHCP1. Wyniki testów pre-adsorpcji reagentów sugerowały, że reaktywność grup sulfonowych mogła zależeć od właściwości hydrofobowo-hydrofilowych powierzchni polimerów, co wpływało na efektywność chemisorpcji alkoholu. Wyższa hydrofilowość matrycy polimerowej sHCP mogła sprzyjać lepszej interakcji między powierzchniowymi grupami sulfonowymi a hydrofilową grupą hydroksylową alkoholi, co ułatwiało ich chemisorpcję i aktywację. W celu weryfikacji tej hipotezy, porównałam właściwości hydrofobowo-hydrofilowe polimerów na podstawie pomiarów kąta zwilżania, przeprowadzonych we współpracy z prof. UAM dr hab. Anną Szwajcą z Zakładu Syntezy i Struktury Związków Organicznych Wydziału Chemii UAM. Pomiary kąta zwilżania dla serii HCP wykazały, że wartości były zbliżone i wynosiły od 50 do 58° odpowiednio dla próbek HCP1 i HCP3. Po sulfonowaniu zaobserwowałam wyraźny spadek wartości kąta zwilżania jedynie dla próbki sHCP3, o najwyższym stopniu usieciowania i najniższej zawartości grup sulfonowych. Dla polimerów sHCP1 i sHCP2 spadek wartości kąta zwilżania po funkcjonalizacji był mniej wyraźny. Wyniki sugerują, że stopień usieciowania wpływał nie tylko na efektywność post-syntetycznej funkcjonalizacji, ale także na rozmieszczenie grup sulfonowych. W materiale o najniższym stopniu usieciowania (sHCP1) znaczna część grup sulfonowych była zlokalizowana najprawdopodobniej wewnątrz porów polimeru. W rezultacie, zmiany wartości kąta zwilżania po sulfonowaniu były niewielkie, ponieważ technika ta ocenia właściwości powierzchniowe materiałów. Wyższy stopień usieciowania matrycy polimerowej ograniczał efektywność reakcji post-sulfonowania wewnątrz porów, sprzyjając jednocześnie umiejscowieniu grup $-SO_3H$ na powierzchni zewnętrznej polimeru. W polimerze o najwyższym stopniu usieciowania (sHCP3) większość grup $-SO_3H$ była najprawdopodobniej zlokalizowana na powierzchni zewnętrznej, co prowadziło do najbardziej znaczącego zmniejszenia wartości kąta zwilżania po sulfonowaniu. W wyniku tego katalizator sHCP3 wykazywał najwyższą hydrofilowość spośród całej serii badanych sHCP, co w połączeniu z odpowiednią dostępnością grup centrów kwasowych, wyjaśniało największą reaktywność powierzchniowych grup sulfonowych w tym materiale, wyrażoną jako wartość TOF.

Badania opisane w pracy [H2] nie dostarczały wystarczających informacji na temat stabilności grup sulfonowych w strukturze FPA oraz ich zdolności do ponownego wykorzystania w cyklach katalitycznych. W związku z tym, kluczowym elementem moich badań w pracy [H4] były testy stabilności katalizatora sHCP1, który wykazywał największą aktywność katalityczną i umożliwiał uzyskanie najwyższej konwersji AcH (Rys. 2B). Wyniki pokazały niewielki spadek konwersji AcH z ok. 74% do 63% w pierwszych dwóch cyklach,

a w kolejnych spadek ten był jeszcze mniejszy (Rys. 2B). Po czterech cyklach całkowita utrata aktywności wynosiła około 15%, co wskazuje na względnie wysoką stabilność katalizatora sHCP1 i możliwość jego wielokrotnego użycia (Rys. 2B). Analiza FTIR katalizatora po czterech cyklach estryfikacji nie wykazała zmian w strukturze polimeru, co potwierdzało jego trwałość chemiczną. Ponadto, badania XPS nie wykazały zmian w naturze/właściwościach kwasowych centrów aktywnych, co sugerowało, że głównym czynnikiem odpowiadającym za początkowy spadek aktywności w pierwszych dwóch cyklach katalitycznych było najprawdopodobniej częściowe wymywanie grup sulfonowych w warunkach reakcji. Analiza elementarna potwierdziła to zjawisko, wykazując zmniejszenie początkowej zawartości grup $\text{-SO}_3\text{H}$ z 2,2 do 1,8 mmol/g po czterech cyklach, co jednoznacznie wskazuje na wpływ tego procesu na obniżenie aktywności katalizatora w kolejnych cyklach reakcyjnych.

Cześć B – Adsorbenty do usuwania farmaceutyków z wody [H3,H5–H7]

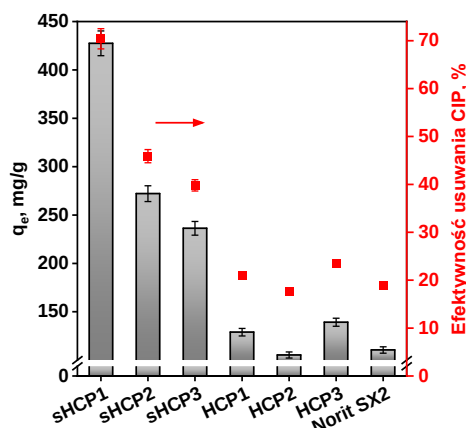
Praca [H4], dotycząca wykorzystania sHCP jako SAC w estryfikacji, stanowiła moment przełomowy w moim rozwoju naukowym. Zrozumiałam, że sHCP to obiecujące polimery łączące trwałą porowatość, wysoką powierzchnię właściwą i obecność łatwo dostępnych centrów kwasowych, sprzyjających efektywnym interakcjom chemicznym z innymi cząsteczkami. W toku badań do pracy [H4] wykazałam, że funkcjonalizowane HCP mogą adsorbować reagenty w procesie estryfikacji, co skłoniło mnie do rozważenia ich potencjalnego zastosowania w szerszym kontekście. Zauważyłam ich potencjalną użyteczność nie tylko w katalizie, ale także w procesach adsorpcyjnych, co skierowało moje badania ku ich wykorzystaniu w usuwaniu zanieczyszczeń farmaceutycznych z wody.

Praca [H3] była moim pierwszym doniesieniem na temat wykorzystania serii HCP w adsorpcji zanieczyszczeń farmaceutycznych. Wcześniej, materiały te były badane w pracy [H4]. Jak wspomniano przy okazji jej omówienia, serię polimerów, oznaczonych jako HCP1-HCP3, otrzymałam w reakcji sieciowania TPM z DMM bazującej na alkilowaniu Friedla-Craftsa, przy trzech różnych stosunkach molowych TPM:DMM (1,0:4,5; 1,0:9,0; 1,0:13,5) (Schemat 2A). Następnie polimery poddałam post-syntetycznej funkcjonalizacji za pomocą ClSO_3H , uzyskując sulfonowane odpowiedniki sHCP1-sHCP3 (Schemat 2B). Celem badań w pracy [H3] było zrozumienie wpływu stopnia usieciowania polimerów na efektywność sulfonowania oraz określenie, jak właściwości fizykochemiczne sulfonowanych HCP wpływają na ich zdolność do adsorpcyjnego usuwania cyprofloksacyny z wody. Chciałabym zaznaczyć, że tego typu rozważania nie były wcześniej dyskutowane w literaturze. Znaczną część pracy [H3] poświęciłam również analizie mechanizmu i kinetyki adsorpcji CIP na powierzchni sHCP oraz ocenie zdolności tych materiałów do usuwania antybiotyków innych niż CIP (tj. tetracykliny (TC), sulfametoksazolu (SMX) czy amoksycyliny (AMX)) w mieszaninach jedno- i trójskładnikowych.

Połączenie analiz CP/MAS ^{13}C NMR (wykonywane we współpracy z dr. Mohamadem El-Roz z Laboratory of Catalysis and Spectrochemistry (LCS) na University de Caen we Francji) oraz FTIR potwierdziło skuteczną funkcjonalizację badanych polimerów. Analiza widm XPS jednoznacznie ujawniła, że w sulfonowanych HCP jedyną formą siarki były grupy $\text{-SO}_3\text{H}$. Dodatkowo, intensywność pików w regionie S 2p wykazała zależność między stopniem usieciowania polimeru a efektywnością post-syntetycznego sulfonowania: wraz ze wzrostem

usieciowania zawartość grup $-\text{SO}_3\text{H}$ malała (sHCP1: 7,1%, sHCP2: 4,7%, sHCP3: 3,8% wag. S, Schemat 2B). Zjawisko to wyjaśniłam rosnącą zawadą przestrzenną wynikającą z większej liczby sieciujących mostków metylenowych, które ograniczały możliwość dalszej reakcji S_EAr i podstawienia grupami $-\text{SO}_3\text{H}$. Ponadto wykazałam, że otrzymane polimery charakteryzowały się mezoporowatą strukturą (o średnim rozmiarze porów ~ 4 nm) oraz dużą powierzchnią właściwą ($\sim 900\text{--}1000$ m^2/g przed sulfonowaniem, $\sim 500\text{--}600$ m^2/g po post-syntetycznym sulfonowaniu). Wnikliwa analiza właściwości fizykochemicznych materiałów ujawniła ich względnie wysoką odporność termiczną oraz hydrofilowy charakter, co wskazywało na ich duży potencjał do usuwania zanieczyszczeń z wody na drodze adsorpcji. Mając do dyspozycji wspomnianą serię materiałów, przeprowadziłam pierwsze testy adsorpcji z wykorzystaniem CIP jako antybiotyku stanowiącego modelowe zanieczyszczenie wód, powszechnie wybieranego do prowadzenia badań podstawowych. Uzyskane wyniki okazały się być bardzo obiecujące i skłoniły mnie do rozszerzenia badań nad usuwaniem farmaceutyków z wody.

W pracy [H3] wykazałam, że wszystkie wyjściowe HCP cechowały się stosunkowo niską pojemnością adsorpcyjną (q_e) względem CIP, wynoszącą 105–139 mg/g (Rys. 3). Mimo to, wartości te były konkurencyjne w porównaniu do pojemności adsorpcyjnej komercyjnego adsorbentu węglowego Norit SX2 ($q_e = 111$ mg/g), uznawanego za skuteczny materiał adsorbujący różne zanieczyszczenia organiczne [49–51] (Rys. 3). Funkcjonalizacja HCP1-HCP3 grupami sulfonowymi istotnie zwiększyła ich zdolność do adsorpcji CIP, potwierdzając kluczową rolę grup $-\text{SO}_3\text{H}$ w tym procesie (Rys. 3).

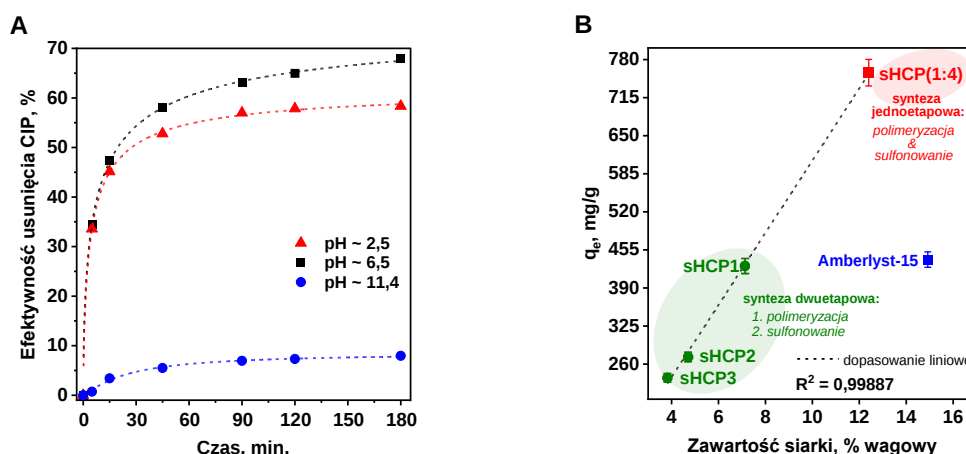


Rys. 3. Porównanie pojemności adsorpcyjnych wobec cyprofloksacyny w obecności adsorbentów z publikacji [H3]. Warunki adsorpcji: 200 ml roztworu CIP ($C_0 = 15$ mg/l), 5 mg polimeru (dawka adsorbentu = 0,025 g/l), początkowe pH $\sim 6,5$ (przed dodaniem adsorbentu), temperatura pokojowa, szybkość mieszania: 600 obr./min.

Najwyższą pojemność adsorpcyjną wykazał sHCP1 ($q_e = 428$ mg/g), o najniższym stopniu usieciowania matrycy polimerowej i jednocześnie największej zawartości grup $-\text{SO}_3\text{H}$. Wraz ze wzrostem stopnia usieciowania polimeru, zawartość grup sulfonowych malała, co skutkowało znacznym spadkiem efektywności usuwania antybiotyku w przypadku materiałów sHCP2 ($q_e = 272$ mg/g) i sHCP3 ($q_e = 236$ mg/g). Pomimo obniżonej pojemności adsorpcyjnej, polimery te wykazywały ponad dwukrotnie większą zdolność do adsorbowania CIP niż Norit SX2 (Rys. 3). Polimer sHCP1, jako najbardziej efektywny spośród badanych

materiałów, został szczegółowo oceniony pod kątem zdolności usuwania CIP w różnych warunkach (zmienne ilości adsorbentu i stężenia antybiotyku). Wyniki potwierdziły jego wysoką skuteczność oraz szybkie działanie, nawet przy niewielkich dawkach adsorbentu (0,025 g/l – 60% usunięcia CIP po 45 minutach; 0,200 g/l – 100% usunięcia CIP po 5 minutach) oraz w szerokim zakresie stężeń CIP (5–30 mg/l; 97% usunięcia przy 30 mg/l po 45 minutach). Uzyskane rezultaty wskazywały, że sHCP1 jest obiecującym materiałem do dalszych badań w tym zakresie.

Już na wczesnym etapie badań w pracy [H3] zauważyłam, że grupy sulfonowe odgrywają kluczową rolę w adsorpcji CIP na powierzchni sHCP1. W celu wyjaśnienia mechanizmu tego procesu przeprowadziłam badania wpływu początkowego pH na efektywność adsorpcji. Pozwoliło to określić charakter centrów adsorpcji na powierzchni tego polimeru i potwierdzić, że zmiana specjacji CIP w zależności od pH dostarczy cennych informacji na temat natury interakcji między adsorbentem a adsorbentem. Najwyższą efektywność adsorpcji CIP uzyskałam w pH ~7, gdy antybiotyk występował w formie jonu obojnego (tzw. zwitterjonu) (Rys. 4A). W pH kwasowym (pH ~2), gdzie CIP występował w formie kationu, efektywność usuwania była jedynie nieznacznie niższa, natomiast najniższą efektywność adsorpcji zaobserwowałam w silnie zasadowych warunkach (pH ~11), gdzie CIP występował głównie w formie anionu (Rys. 4A).



Rys. 4. (A) Wpływ początkowych wartości pH na usuwanie cyprofloksacyny w obecności adsorbentu sHCP1. *Warunki adsorpcji:* 200 ml roztworu CIP ($C_0 = 15$ mg/l), 5 mg polimeru (dawka adsorbentu = 0,025 g/l), temperatura pokojowa, szybkość mieszania: 600 rpm – na podstawie publikacji [H3]. **(B)** Zależność między zawartością siarki w adsorbentach na bazie sHCP (sHCP1-sHCP3 z publikacji [H3] oraz sHCP(1:4) z publikacji [H5]) a ich pojemnością adsorpcyjną względem CIP przy pH bliskim neutralnemu (pH ~6,5). Uwzględniono dane dla Amberlyst-15, jako próbki referencyjnej – na podstawie publikacji [H5].

Pomiary potencjału Zeta wykazały, że powierzchnia sHCP1 była naładowana ujemnie w całym zakresie pH. Tłumaczyło to, dlaczego w warunkach pH obojętnego (pH ~7) i kwasowego (pH ~2) zaobserwowałam znaczący wzrost pojemności adsorpcyjnej sHCP1 względem pH silnie zasadowego (pH ~11), wynikający z oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy dodatnio naładowaną drugorzędową grupą aminową w ugrupowaniu piperazynowym cząsteczki CIP a obdarzoną ładunkiem ujemnym grupą $-\text{SO}_3\text{H}$ na powierzchni polimeru. Proponowany mechanizm adsorpcji CIP poprzez interakcje elektrostatyczne wspierała również obserwowana bardzo niska efektywność usuwania CIP na polimerze sHCP1 w warunkach silnie zasadowych

(pH ~11), gdzie drugorzędowa grupa aminowa w ugrupowaniu piperazynowym cząsteczki CIP nie była już sprotonowana, a antybiotyk występował w formie anionu. W takich warunkach silne odpychanie elektrostatyczne między ujemnie naładowanymi cząsteczkami CIP i wykazującymi ten sam ładunek grupami sulfonowymi na powierzchni polimeru sHCP1 utrudniało skuteczne usuwanie antybiotyku. Hipotezę o kluczowej roli grup $-SO_3H$ w poprawie zdolności adsorpcyjnych CIP poprzez chemisorpcję potwierdziła także korelacja liniowa ($R^2 > 0,99$) między zawartością grup sulfonowych w badanych polimerach a ich pojemnością adsorpcyjną względem CIP (Rys. 4B). O kluczowym wpływie grup sulfonowych w procesie adsorpcji CIP na powierzchni sHCP1 świadczyły również wyniki badań, które wykazały, że mimo zmniejszenia powierzchni właściwej wyjściowych polimerów (HCP1-HCP3) o około 40% po sulfonowaniu, materiały sHCP charakteryzowały się znacznie wyższą efektywnością adsorpcji CIP niż ich wyjściowe odpowiedniki. Sugerowało to, że obecność grup kwasowych ma większe znaczenie niż duża powierzchnia właściwa materiałów dla uzyskania wysokich pojemności adsorpcyjnych. W celu potwierdzenia interakcji elektrostatycznych między CIP a sHCP1 przeprowadziłam analizy FTIR-ATR i XPS dla materiału po adsorpcji antybiotyku. Widmo FTIR zarejestrowane dla polimeru sHCP1 wraz z zaadsorbowanym na jego powierzchni antybiotykiem ujawniło przesunięcie pasma typowego dla drgań zginających N–H w grupie aminowej CIP (z 1628 do 1616 cm^{-1}), co sugerowało oddziaływanie między grupą aminową antybiotyku a siecią sHCP1. Ponadto, analiza XPS wskazała przesunięcie komponentów spinowo-orbitalowych w regionie S 2p dla grup $-SO_3H$, w kierunku niższych wartości energii wiązania, oraz w regionie N 1s dla grupy aminowej CIP, w kierunku wyższych wartości energii wiązania, potwierdzając interakcję między tymi dwiema grupami. Wyniki te wspierały wcześniejsze obserwacje, że elektrostatyczne oddziaływania między dodatnio naładowaną drugorzędową grupą aminową w ugrupowaniu piperazynowym cząsteczki CIP a ujemnie naładowaną grupą $-SO_3H$ w polimerze są kluczowe w zwiększeniu efektywności adsorpcji, stanowiąc dominujący mechanizm odpowiedzialny za skuteczną adsorpcję antybiotyku na powierzchni tych materiałów. Niemniej jednak, biorąc pod uwagę zdolności adsorpcyjne materiałów wyjściowych HCP1-HCP3 ($q_e = 105-139$ mg/g), nie należało wykluczać innych, fizycznych oddziaływań z cząsteczkami CIP, np. oddziaływań $\pi-\pi$.

Aby zweryfikować dominującą rolę chemisorpcji w adsorpcji CIP na polimerze sHCP1, przeanalizowałam kinetykę procesu. Wykazałam, że najlepiej opisuje go model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu (PSO, z ang. Pseudo-Second Order; $R^2 > 0,99$), co sugerowało, że adsorpcja była kontrolowana przez chemisorpcję, czyli tworzenie wiązań chemicznych między adsorbentem (sHCP1) a adsorbatem (CIP). Dodatkowo, szybkość adsorpcji zależała od dostępności centrów aktywnych na powierzchni polimeru. Analiza izoterm adsorpcji, najlepiej pasująca do modelu Langmuira, wykazała, że CIP tworzył jednorodną monowarstwę na powierzchni sHCP1, co potwierdzało dominację jednorodnych wiązań chemicznych w adsorpcji. Dodatkowo, obliczenia termodynamiczne wskazywały na spontaniczność procesu (energia Gibbsa, $\Delta G_0 = -32$ kJ/mol w 20 °C) oraz obecność zarówno fizycznych, jak i chemicznych oddziaływań pomiędzy CIP a powierzchnią sHCP1. Kluczowe znaczenie miało wyznaczenie energii aktywacji ($E_a = 41$ kJ/mol), której wartość sugerowała, że proces był endotermiczny i zachodził efektywniej przy wyższych temperaturach, co rozstrzygało o dominującej roli chemisorpcji w adsorpcji CIP na powierzchni sHCP1.

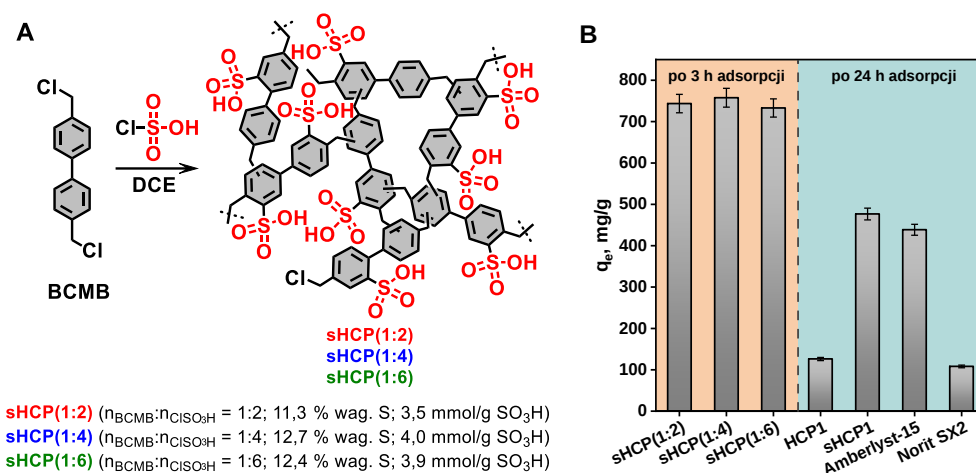
W pracy [H3] wykazałam, że polimer sHCP1 cechuje się dużą wszechstronnością, skutecznie adsorbując antybiotyki o różnych strukturach, takie jak TC, AMX czy SMX. Zdolność sHCP1 do usuwania TC była porównywalna z efektywnością usuwania CIP. Efektywność adsorpcji SMX i AMX na powierzchni polimeru sHCP1 była jednak nieco niższa niż w przypadku TC i CIP, co przypisałam różnicom strukturalnym tych antybiotyków oraz obecności innych grup funkcyjnych, które mogły wpływać na siłę i naturę oddziaływań pomiędzy adsorbentem a adsorbentem. W wyniku przeprowadzonych badań wykazałam, że sHCP1 najbardziej efektywnie usuwał antybiotyki występujące w formie jonu obojętnego. Chcąc sprawdzić działanie polimeru sHCP1 w bardziej złożonych warunkach, zbadalam jego zdolność do adsorpcji antybiotyków z mieszanin trójskładnikowych. Eksperymenty wykazały, że polimer sHCP1 skutecznie adsorbuje antybiotyki nie tylko z roztworów jednoskładnikowych, ale także z mieszanin trójskładnikowych zawierających CIP, TC i SMX. Najwyższą skuteczność usuwania zaobserwowałam w przypadku CIP, jednak w obecności innych antybiotyków zdolność adsorpcyjna względem tego farmaceutyku nieco spadała, co wskazywało na występowanie zjawiska konkurencji o miejsca adsorpcyjne na powierzchni sHCP1 w przypadku mieszanin trójskładnikowych.

Aby ocenić potencjał praktycznego zastosowania sHCP1, w pracy [H3] przeprowadziłam eksperymenty w bardziej złożonych matrycach wodnych, takich jak woda wodociągowa i z rzeki Warty. Wykazałam, że obecność jonów i materii organicznej naturalnie występujących w tych wodach nie uniemożliwia adsorpcji CIP, ale obniża nieco efektywność tego procesu. Mimo to, polimer sHCP1 nadal zachował wysoką skuteczność w usuwaniu antybiotyków w tych warunkach, co potwierdzało jego przydatność w oczyszczaniu rzeczywistych matryc wodnych. W ramach pracy [H3] udowodniłam także, że polimer sHCP1 nie tylko charakteryzował się zdolnością do usuwania różnych farmaceutyków, ale i znakomitą zdolnością do regeneracji, co ma szczególnie istotne znaczenie dla jego potencjału do zastosowania w przemyśle. Po przeprowadzeniu dziesięciu cykli adsorpcji i regeneracji (z użyciem roztworu HCl), nie zaobserwowałam istotnego spadku efektywności polimeru w usuwaniu antybiotyku, co świadczy o jego wysokiej trwałości i stabilności przy długoterminowym użytkowaniu. Co więcej, analiza FTIR materiału po wielokrotnym użyciu potwierdziła, że struktura polimeru pozostała niezmienną, co stanowi ogromną zaletę w kontekście długofalowej eksploatacji materiału. W świetle wcześniejszych badań, w których efektywność polimerów funkcjonalizowanych grupami $-SO_3H$ ulegała znaczącemu obniżeniu po kilku cyklach, mój adsorbent sHCP1 wykazywał wyjątkową odporność i stabilność. Wyniki moich badań jednoznacznie wskazują, że adsorbent sHCP1 to obiecujący materiał adsorpcyjny, wyróżniający się wysoką efektywnością ($q_e = 428$ mg/g wobec CIP), przewyższający inne materiały zarówno pod względem pojemności adsorpcyjnej, jak i szybkości usuwania zanieczyszczeń, a przy tym umożliwiający łatwą regenerację oraz zapewniający długotrwałą skuteczność.

Wnioski z pracy [H3] wskazujące, że to właśnie grupy $-SO_3H$ w strukturze sHCP pełnią rolę kluczowych centrów adsorpcji dla CIP, a pojemność adsorpcyjna tych materiałów jest ściśle związana z ich liczbą (Fig. 4B), zainspirowały mnie do zaprojektowania nowego sulfonowanego polimeru z grupy HCP. Moim celem było otrzymanie adsorbentu o jeszcze większej liczbie centrów kwasowych, które mogłoby znacząco zwiększyć

jego pojemność adsorpcyjną. Dodatkowo, zależało mi na otrzymaniu materiału z wykorzystaniem strategii jednoetapowej syntezy, w której grupy $-\text{SO}_3\text{H}$ są wprowadzane *in-situ* podczas polimeryzacji. Taka metoda skracalaby czas syntezy sHCP, co w mojej opinii przełożyłoby się na niższe koszty oraz większą efektywność, czyniąc cały proces bardziej atrakcyjnym technologicznie.

Z tych względów w pracy [H5] otrzymałam serię trzech sHCP, stosując jednoetapową metodę polikondensacji aromatycznego bloku budulcowego z reaktywnymi grupami chloroalkilowymi, którym był 4,4'-bis(chlorometylo)-1,1'-bifenyl (BCMB), z kwasem chlorosulfonowym przy zmiennym stosunku molowym BCMB: ClSO_3H wynoszącym 1:2; 1:4 oraz 1:6 (Schemat 3A). Otrzymane materiały zostały oznaczone odpowiednio jako sHCP(1:2), sHCP(1:4) oraz sHCP(1:6). Kwas chlorosulfonowy pełnił w tym przypadku jednocześnie funkcję katalizatora polikondensacji oraz odczynnika sulfonującego, co umożliwiło funkcjonalizację *in-situ* powstających polimerów już na etapie ich syntezy. Głównym celem zastosowania otrzymanej serii sHCP w badaniach było zweryfikowanie ich potencjału do zastosowania jako adsorbentów do usuwania CIP. W badaniach skupiałam się na otrzymaniu materiałów charakteryzujących się zarówno wysoką powierzchnią właściwą, jak i dużą zawartością grup $-\text{SO}_3\text{H}$. Podobnie jak w pracy [H3], skupiałam się również na analizie mechanizmu adsorpcji CIP na powierzchni sHCP, a także na ocenie selektywności, stabilności oraz możliwości ponownego zastosowania tych materiałów. Dodatkowo, zbadalam skuteczność sHCP w adsorpcji innych antybiotyków – TC, AMX, metronidazolu (MNZ) i SMX – oraz ich potencjalne zastosowanie w warunkach środowiskowych.



Schemat 3. (A) Jednoetapowa ścieżka syntezy dla sulfonowanych, wysoko usieciowanych polimerów na bazie 4,4'-bis(chlorometylo)-1,1'-bifenylu (sHCP(1:2), sHCP(1:4) oraz sHCP(1:6)) z wykorzystaniem ClSO_3H . BCMB i DCE oznaczają odpowiednio 4,4'-bis(chlorometylo)-1,1'-bifenyl oraz 1,2-dichloroetan – na podstawie publikacji [H5]. **(B)** Porównanie pojemności adsorpcyjnych (q_e) dla polimerów sHCP(1:2), sHCP(1:4), sHCP(1:6), materiałów referencyjnych: HCP1, sHCP1 oraz komercyjnych adsorbentów (Amberlyst-15 i Norit SX2) – na podstawie publikacji [H5]. HCP1 i sHCP1 oznaczają odpowiednio niesulfonowany i sulfonowany wysoko usieciowany polimer, otrzymane w wyniku reakcji alkilowania Friedla-Craftsa, a następnie post-syntetycznego sulfonowania, zgodnie z opisem zawartym w publikacji [H3].

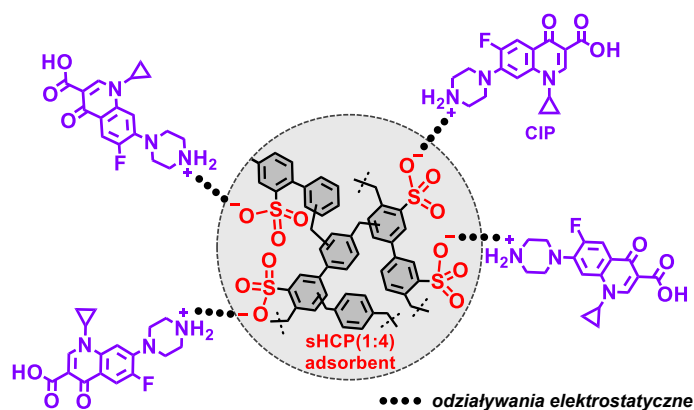
Połączenie analiz CP/MAS ^{13}C NMR (we współpracy z dr Jackiem Jencykiem z Centrum NanoBioMedycznego UAM w Poznaniu) oraz FTIR pozwoliło potwierdzić skuteczny przebieg polikondensacji. Otrzymane sHCP charakteryzowały się mezoporowatą strukturą (o średnim rozmiarze porów $\sim 3,5$ nm),

wysoką powierzchnią właściwą ($\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$) i dobrą stabilnością termiczną. Dodatkowo, analiza elementarna wykazała zawartość siarki odpowiednio: 11,3, 12,7 i 12,4 % wag. dla polimerów sHCP(1:2), sHCP(1:4) i sHCP(1:6), co zależało od zastosowanego podczas syntezy stosunku molowego BCMB:ClSO₃H (Schemat 3A). Najmniej siarki wprowadziłam do polimeru sHCP(1:2) (stosunek molowy BCMB:ClSO₃H = 1:2). Zwiększenie tego stosunku do 1:4 spowodowało wzrost zawartości S, natomiast dalsze podwyższenie do 1:6 nie przyniosło już istotnej zmiany jej zawartości. Co istotne, najwyższa zawartość siarki w polimerze sHCP(1:4) była niemal dwukrotnie wyższa niż w polimerze sHCP1 z pracy [H3], co wskazuje na przewagę zastosowanej jednoetapowej metody syntezy. Co więcej, analiza XPS wykazała, że siarka w serii sHCP występowała wyłącznie w formie grup –SO₃H, a wyniki skaningowej mikroskopii elektronowej połączone ze spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii (SEM-EDS) potwierdziły ich równomiernie rozmieszczenie w strukturze wszystkich polimerów. Liczba centrów zdolnych do wymiany jonowej odpowiadała zawartości grup –SO₃H, co świadczyło o ich dostępności.

Testy adsorpcji CIP z użyciem serii sHCP wykazały ich wysoką efektywność (Schemat 3B). Polimer sHCP(1:4), zawierający największą zawartość grup sulfonowych, osiągnął najwyższą pojemność adsorpcyjną ($q_e = 758 \text{ mg/g}$), znacznie przewyższając polimer sHCP1 z pracy [H3] ($q_e = 428 \text{ mg/g}$) otrzymany metodą post-syntetycznego sulfonowania, mimo porównywalnej powierzchni właściwej obu materiałów ($\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$). Ponadto, opracowane materiały przewyższały także materiały komercyjne (Amberlyst-15 oraz Norit SX2), zarówno pod względem pojemności adsorpcyjnej, jak i szybkości adsorpcji, osiągając stan równowagi już po 3 godzinach adsorpcji, podczas gdy porównywane materiały wymagały aż 24 godzin do osiągnięcia stanu równowagi (Schemat 3B). Wyniki te podkreślają znaczenie kompromisu między odpowiednią powierzchnią właściwą adsorbentu a optymalną zawartością grup sulfonowych w jego strukturze. Dla porównania, polimer sHCP(1:4) osiągał ok. 6 razy wyższą pojemność adsorpcyjną dla CIP niż niefunkcjonalizowany HCP1 z pracy [H3], który nie zawierał grup sulfonowych ($q_e = 758 \text{ vs. } 126 \text{ mg/g}$, Schemat 3B i Rys. 3), mimo że HCP1 miał znacznie wyższą powierzchnię właściwą. Jak pokazano na Rys. 4B, pojemność adsorpcyjna dla polimeru sHCP(1:4) doskonale wpisywała się w liniową zależność „ $q_e \text{ vs. } \%$ wagowy siarki” opisaną w pracy [H3] dla polimerów na bazie sHCP uzyskanych metodą post-syntetycznego sulfonowania, które miały porównywalną powierzchnię właściwą. Z kolei Amberlyst-15, mimo podobnej zawartości grup sulfonowych do polimeru sHCP(1:4), ale znacznie mniejszej powierzchni właściwej, odbiegał od tego liniowego trendu (Rys. 4B). Wyniki te podkreślają rolę dużej powierzchni właściwej w projektowaniu efektywnych sulfonowanych adsorbentów na bazie HCP do usuwania antybiotyków z wody.

Podobnie jak w pracy [H3], kluczowe było zbadanie mechanizmu adsorpcji CIP z użyciem polimeru sHCP(1:4), który zawierał największą, jak dotąd, wprowadzoną przeze mnie zawartość grup –SO₃H, stanowiącą jednocześnie jedną z najwyższych wartości odnotowanych dla polimerów z grupy HCP w literaturze. Pomiary potencjału Zeta dla polimeru sHCP(1:4) wykazały trwały ładunek ujemny ($\sim 30 \text{ mV}$) w całym zakresie pH. Wnioski z prac [H3,H5] okazały się być zgodne, ponieważ wykazałam, że mechanizm adsorpcji CIP na wysoce sulfonowanym polimerze sHCP(1:4) oparty było głównie na chemisorpcji, co potwierdziłam dopasowaniem danych eksperymentalnych do modeli kinetycznych PSO oraz izoterm

adsorpcji Langmuira. Co więcej, wartość ΔG_0 (-22 kJ/mol w 20 °C) wskazywała na spontaniczny charakter procesu i obejmowała zarówno procesy fizyczne, jak i chemiczne. Dominujący udział chemisorpcji udowodniłam na podstawie obliczonej wartości energii aktywacji (E_a = 15 kJ/mol). Należy zauważyć, że wartość ta była niższa w porównaniu do energii aktywacji dla adsorpcji CIP na powierzchni sHCP1 (E_a = 15 kJ/mol vs. 41 kJ/mol [H3]), co, oprócz potwierdzenia endotermicznego charakteru procesu, wskazywało na wyraźnie szybszy przebieg adsorpcji z udziałem sHCP(1:4). Szybszy proces adsorpcji zaobserwowany z użyciem sHCP(1:4) znalazł odzwierciedlenie w osiągnięciu stanu równowagi po zaledwie 3 godzinach, podczas gdy dla sHCP1 czas ten wynosił aż 24 godziny [H3]. W pracy [H5] potwierdziłam zatem, że mechanizm adsorpcji CIP na polimerze sHCP(1:4) opiera się głównie na interakcjach elektrostatycznych między obdarzonym ładunkiem ujemnym grupami sulfonowymi na powierzchni polimeru a protonowanymi drugorzędowymi grupami aminowymi w części piperazynowej CIP (Rys. 5).

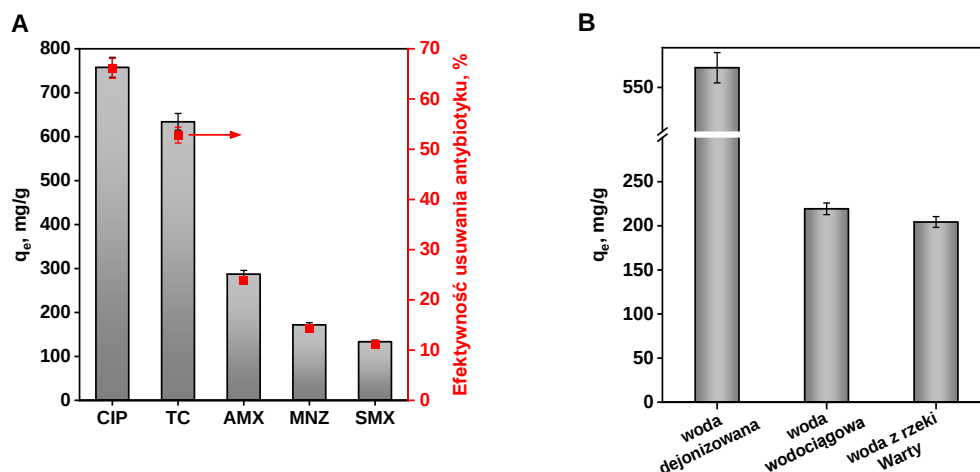


Rys. 5. Schematyczne przedstawienie głównych oddziaływań występujących w adsorpcji cyprofloksacyny na powierzchni adsorbentu sHCP(1:4), ustalonych na podstawie danych eksperymentalnych zawartych w publikacji [H5].

W pracy [H5] potwierdziłam wysoką stabilność polimeru sHCP(1:4) oraz jego zdolność do łatwej i skutecznej regeneracji, porównywalną z właściwościami polimeru sHCP1 opisanego w pracy [H3]. Po siedmiu cyklach adsorpcji-regeneracji, materiał ten nadal charakteryzował się wysoką skutecznością w usuwaniu CIP z wody, a jego niezmieniona struktura, oceniona na podstawie analizy FTIR-ATR, świadczyła o jego trwałości i potencjale aplikacyjnym sulfonowanych HCP w oczyszczaniu wód. Istotnym osiągnięciem w pracy [H5] było wykazanie szerokiego spektrum działania polimeru sHCP(1:4) w usuwaniu antybiotyków o różnych strukturach chemicznych (TC, AMX, SMX i MNZ) (Rys. 6A). Wyniki potwierdziły, że zdolność adsorpcyjna polimeru sHCP(1:4) zależy głównie od struktury i właściwości grup funkcyjnych antybiotyków, a nie od wielkości cząsteczki leku (jak wykazał eksperyment z MNZ). Największą efektywność adsorpcji uzyskałam dla CIP i TC, które w środowisku wodnym (pH ~6,5) występowały głównie w formie jonów obojnych, sprzyjającym silnym oddziaływaniom elektrostatycznym z ujemnie naładowanymi grupami sulfonowymi na powierzchni adsorbentu. Choć antybiotyki występujące w obojętnym pH w formie neutralnej lub anionowej wykazywały mniejszą skłonność do adsorpcji na powierzchni sHCP(1:4), warto podkreślić, że nawet w przypadku AMX, SMX i MNZ adsorbent ten osiągał pojemności adsorpcyjne porównywalne

lub często przewyższające te, odnotowane dla materiałów z literatury. Wyniki te potwierdzały wnioski z pracy [H3] dotyczące wysokiej skuteczności sulfonowanych HCP w usuwaniu antybiotyków występujących w środowisku wodnym w formie jonów obojnych, a także podkreślają ich wszechstronność oraz duży potencjał w oczyszczaniu wody.

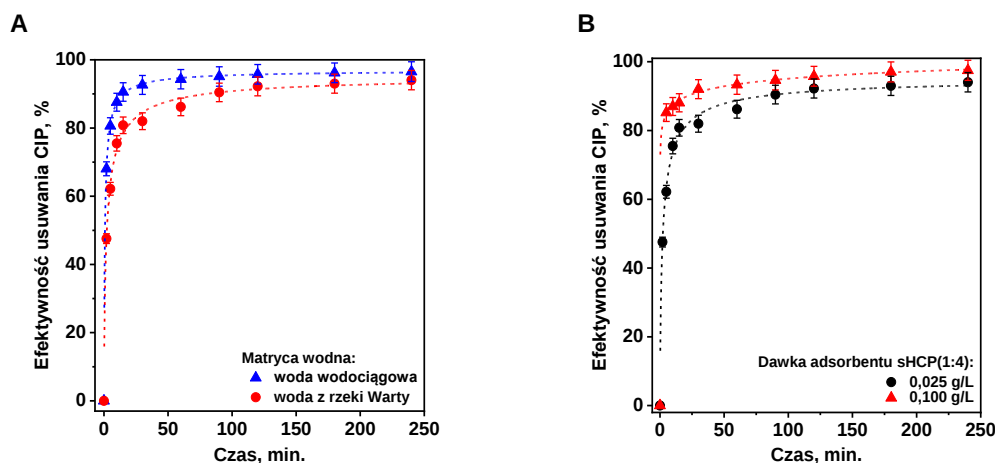
Aby ocenić potencjalne zastosowanie adsorbentu sHCP(1:4) w rzeczywistych warunkach środowiskowych, przeprowadziłam testy adsorpcji w wodzie wodociągowej i z rzeki Warty. Podobnie jak w pracy [H3] zastosowałam względnie wysokie stężenie CIP (30 mg/l), typowe dla tego typu prac badawczych. Wyniki zaprezentowane na Rys. 6B pokazują, że pojemność adsorpcyjna polimeru sHCP(1:4) w wodzie wodociągowej była o około 60% niższa niż w wodzie dejonizowanej, co wskazuje na wpływ jonów metali (głównie Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}) obecnych w wodzie wodociągowej, które przyczyniają się do zmniejszenia efektywności adsorpcji CIP przez interakcje jonowe ($q_e = 220$ vs. 570 mg/g, odpowiednio dla wody wodociągowej oraz dla wody dejonizowanej; pH ~7,5-8). Niemniej jednak, obecność tych jonów nie przyczyniła się do całkowitego zaniku zdolności polimeru do usuwania CIP z wody wodociągowej. Podobne wyniki uzyskano dla wody z Warty, gdzie skuteczność adsorpcji była nieco niższa, ale pojemność adsorpcyjna wciąż pozostawała względnie wysoka ($q_e = 204$ mg/g). Rozpuszczona materia organiczna i zawiesina stała w wodzie z rzeki nie miały zatem istotnego wpływu na skuteczność adsorpcji przy wyższych stężeniach CIP. Co więcej, proces adsorpcji w realnych matrycach środowiskowych zachodził względnie szybko, osiągając równowagę po 30 minutach w wodzie wodociągowej i 60 minutach w wodzie z Warty. Wyniki te potwierdzały skuteczność polimeru sHCP(1:4) w usuwaniu CIP z różnych matryc wodnych, zachowując względnie wysoką efektywność mimo obecności innych zanieczyszczeń i/lub naturalnych składników wód.



Rys. 6. (A) Zestawienie efektywności usuwania oraz pojemności adsorpcyjnych adsorbentu sHCP(1:4) względem różnych antybiotyków. *Warunki adsorpcji:* 200 ml roztworu antybiotyku ($C_0 = 30$ mg/l), 5 mg polimeru (dawka adsorbentu = 0,025 g/l), temperatura pokojowa, początkowe pH ~6,5, szybkość mieszania: 600 rpm. **(B)** Pojemność adsorpcyjna adsorbentu sHCP(1:4) względem cyprofloksacyny w wodzie dejonizowanej, wodzie wodociągowej oraz wodzie z rzeki Warty. *Warunki adsorpcji:* 200 ml roztworu cyprofloksacyny ($C_0 = 30$ mg/l), 5 mg polimeru (dawka adsorbentu = 0,025 g/l), początkowe pH: woda kranowa ~ 7,4–7,5, woda z rzeki Warty ~ 8,0–8,4 (przed dodaniem adsorbentu), temperatura pokojowa, szybkość mieszania: 600 rpm – na podstawie publikacji [H5].

Nowością w badaniach przedstawionych w pracy [H5] było zastosowanie środowiskowo odpowiednich stężeń CIP (50 $\mu\text{g/l}$) w tych samych matrycach wodnych. Byłam świadoma, że adsorbent skuteczny

w usuwaniu antybiotyku w wyższych stężeniach (30 mg/l) może wykazywać obniżoną efektywność w warunkach niższego stężenia (50 µg/l), charakterystycznego dla rzeczywistych środowisk wodnych. W takich warunkach ograniczona dostępność cząsteczek antybiotyku może wpływać na kinetykę procesu, prowadząc do obniżenia efektywności adsorpcji. Dodatkowo, przy tak niskim stężeniu, skala interakcji między adsorbentem a adsorbentem może być niewystarczająca, co skutkuje pozostawieniem części zanieczyszczenia w roztworze i zmniejszeniem skuteczności jego usunięcia, szczególnie w przypadku złożonych matryc, w których występują inne kationy i aniony o dużo większych stężeniach niż usuwane zanieczyszczenie. W eksperymentach dotyczących adsorpcji z zastosowaniem niskich wyjściowych stężeń CIP (50 µg/l) uzyskałam efektywność usunięcia antybiotyku na poziomie 94-96% w obu analizowanych matrycach wodnych (Rys. 7A). Badania kinetyczne z wykorzystaniem stężeń odzwierciedlających warunki środowiskowe potwierdziły, że proces adsorpcji najlepiej opisuje model PSO, co również wskazywało na dominację mechanizmu chemisorpcji, zachodzącej głównie poprzez oddziaływania elektrostatyczne. W przypadku wody z Warty skuteczność usuwania po 240 minutach wynosiła 94% już przy minimalnej dawce adsorbentu (0,025 mg/l), a po jej zwiększeniu (0,100 mg/l) wzrastała do 98% (Rys. 7B). W świetle uzyskanych wyników wykazałam, że choć złożoność matryc wodnych obniżała efektywność usuwania CIP, nie miała ona wpływu na całkowite zahamowanie procesu adsorpcji. Nawet przy niższym stężeniu antybiotyku w matrycy wodnej, w porównaniu z jonami metali i materia organiczną, CIP nadal mógł być skutecznie adsorbowany. Wyniki te wskazują, że adsorbent sHCP(1:4) charakteryzował się zadowalającą selektywnością w usuwaniu zanieczyszczeń antybiotykowych ze złożonych matryc wodnych.

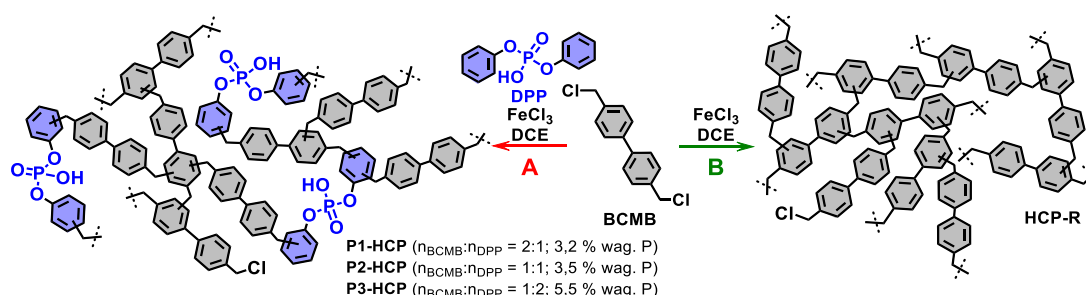


Rys. 7. (A) Efektywność usuwania cyprofloksacyny na powierzchni adsorbentu sHCP(1:4) przy niskim początkowym stężeniu antybiotyku w wodzie kranowej oraz wodzie z rzeki Warty. **(B)** Wpływ dawki adsorbentu sHCP(1:4) na efektywność usuwania cyprofloksacyny przy jej niskim początkowym stężeniu w wodzie z rzeki Warty. *Warunki adsorpcji:* 200 ml roztworu CIP ($C_0 = 50 \mu\text{g/l}$), początkowe pH $\sim 8,0\text{--}8,4$ (przed dodaniem adsorbentu), temperatura pokojowa, szybkość mieszania: 600 rpm – na podstawie publikacji [H5].

Badania w pracy [H5] wykazały, że skuteczność adsorpcji antybiotyków przy użyciu sulfonowanych HCP jest ograniczana przez konkurencyjne składniki występujące naturalnie w matrycy wodnej, takie jak jony metali i związki organiczne. W związku z tym postanowiłam zbadać, czy zastosowanie innych grup kwasowych zamiast sulfonowych w strukturze HCP poprawi efektywność adsorpcji antybiotyków, szczególnie w obecności

substancji zakłócających ten proces. Dodatkowo, wyniki przedstawione w pracy [H5] wykazały, że jednoetapowa funkcjonalizacja przynosiła pożądane korzyści, w postaci skrócenia czasu syntezy FPA oraz poprawy ich właściwości fizykochemicznych, w tym uzyskania trwałej porowatości i wysokiej powierzchni właściwej.

W pracy [H7] zbadalam potencjał HCP zawierających grupy fosforanowe(V) $-\text{PO}_3\text{OH}$ (P-HCP) w adsorpcji antybiotyków z wody. Zagadnienie to było szczególnie interesujące, ponieważ P-HCP nie były wcześniej stosowane jako adsorbenty dla zanieczyszczeń farmaceutycznych z tej grupy leków. Wcześniejsze doniesienia literaturowe dotyczące HCP funkcjonalizowanych grupami $-\text{PO}_3\text{OH}$ podkreślały ich duży potencjał głównie w usuwaniu kompleksów uranu [52–54]. Co istotne, w tych badaniach wykazano, że grupy fosforanowe(V) charakteryzowały się wyjątkową odpornością na interferencyjny wpływ innych składników obecnych w wodzie. Zachęcona tymi wynikami, w pracy [H7] otrzymałam serię trzech P-HCP, wykorzystując strategię sieciowania pomiędzy dwoma aromatycznymi blokami budulcowymi: 4,4'-bis(chlorometylo)-1,1'-bifenylem (BCMB) oraz fosforanem(V) difenylu (DPP) ze zmiennym stosunkiem molowym BCMB:DPP wynoszącym 2:1, 1:1 i 1:2, oznaczonych odpowiednio jako P1-HCP, P2-HCP oraz P3-HCP (Schemat 4). Dla porównania, otrzymałam czwarty adsorbent (HCP-R) w tej serii, który pełnił rolę materiału odniesienia i został zsyntezowany tylko przez sieciowanie BCMB, bez użycia komponentu fosforowego. Głównym celem badań w pracy [H7] było określenie wpływu zawartości fosforu na właściwości fizykochemiczne HCP oraz ich efektywność w adsorpcyjnym usuwaniu TC.



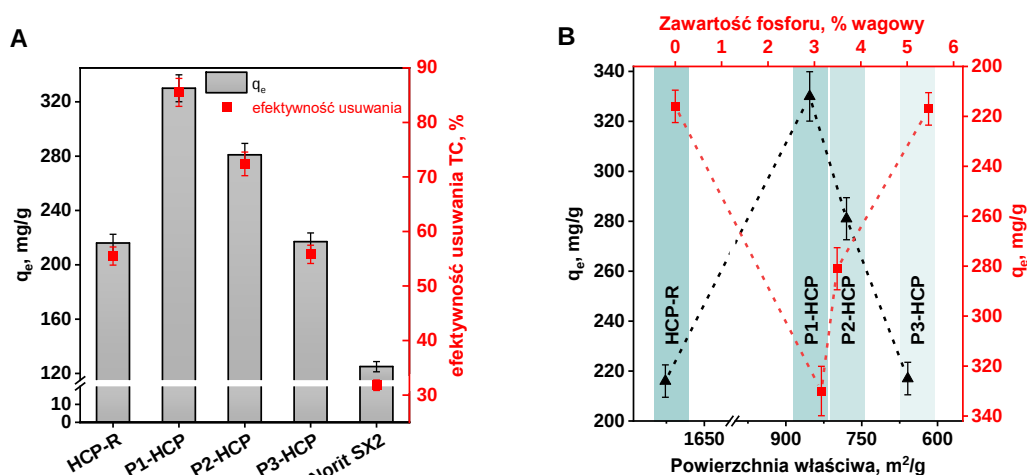
Schemat 4. Schematyczne przedstawienie syntezy wysoko usieciowanych polimerów zawierających grupy fosforanowe(V) (P1-HCP, P2-HCP i P3-HCP; ścieżka A) oraz materiału referencyjnego (HCP-R; ścieżka B). BCMB, DPP, FeCl_3 i DCE oznaczają odpowiednio 4,4'-bis(chlorometylo)-1,1'-bifenyl, fosforan(V) difenylu, chlorek żelaza(III) oraz 1,2-dichloroetan – na podstawie publikacji [H7].

Dotychczasowe prace na temat wykorzystania P-HCP w adsorpcji leków, takich jak diklofenak czy karbamazepina, nie wyjaśniały w pełni roli grup $-\text{PO}_3\text{OH}$ w mechanizmie adsorpcji, głównie przez porównanie pojemności adsorpcyjnej P-HCP zsyntetyzowanych z użyciem różnych aromatycznych bloków budulcowych, które nadawały polimerom różną porowatość i powierzchnię właściwą [55]. Co więcej, w dotychczasowych badaniach brakowało odniesienia do materiału niezawierającego grup fosforanowych(V), co utrudniało jednoznaczne określenie wpływu grup $-\text{PO}_3\text{OH}$ w matrycy polimerowej na właściwości fizykochemiczne materiałów oraz ich zdolności do adsorpcji zanieczyszczeń. W związku z tym, nowością w pracy [H7] było bezpośrednie porównanie HCP zawierających grupy fosforanowe(V) z polimerem HCP-R, pozbawionym fosforu, co pozwoliło precyzyjniej ocenić rolę grup fosforanowych(V) w procesie adsorpcji.

Ponieważ P-HCP nie były wcześniej badane w kontekście adsorpcji antybiotyków, szczególnie skupiłam się na analizie mechanizmu adsorpcji i kinetyki tego procesu. Innowacyjnym elementem w pracy [H7] była również ocena skuteczności P-HCP w usuwaniu TC ze złożonych matryc wodnych, takich jak woda wodociągowa i rzeczna, zarówno przy modelowych, wysokich stężeniach antybiotyku (5-30 mg/l), jak i przy niskich, środowiskowo odpowiednich poziomach (50-100 µg/l), odzwierciedlających rzeczywiste warunki.

Analizy CP/MAS ^{13}C NMR (we współpracy z dr Jackiem Jencykiem z Centrum NanoBioMedycznego UAM) oraz FTIR potwierdziły skuteczne sieciowanie polimerów. Z kolei analiza składu otrzymanych polimerów z użyciem spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) wykazała zawartość fosforu w P-HCP na poziomie 3,2, 3,5 oraz 5,5 % wag. odpowiednio dla próbek P1-HCP, P2-HCP i P3-HCP (Schemat 4). Potwierdziłam, że większa ilość DPP użyta podczas syntezy P-HCP prowadziła do większej zawartości fosforu w materiale. Co ciekawe, jednocześnie zaobserwowałam spadek wydajności wagowej polimerów z 96% dla P1-HCP do 50% dla P3-HCP co wskazywało, że zastosowane początkowe ilości DPP nie zostały efektywnie wbudowane w sieć polimerową, najprawdopodobniej z powodu dezaktywującego wpływu grup fosforanowych(V) na przebieg reakcji $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$. Wprowadzenie DPP do P-HCP obniżało także powierzchnię właściwą polimerów (z $\sim 1730 \text{ m}^2/\text{g}$ dla HCP-R do $\sim 660 \text{ m}^2/\text{g}$ dla P3-HCP) oraz prowadziło do zwiększania średniego rozmiaru porów (z 3,1 nm dla HCP-R do 4,2 nm dla P3-HCP). Analiza widm XPS wykazała, że fosfor w serii P-HCP występuje wyłącznie w postaci grup $-\text{PO}_3\text{OH}$.

Testy adsorpcji TC w pracy [H7] rozpoczęłam od badań zmierzających do określenia roli grup fosforanowych(V) w tym procesie. Największą pojemność adsorpcyjną względem TC ($q_e = 330 \text{ mg/g}$) wykazywał polimer P1-HCP, zawierający najmniej fosforu. Materiał ten miał 3 razy większą pojemność adsorpcyjną niż komercyjny Norit SX2 ($q_e = 125 \text{ mg/g}$) i 1,5 raza większą niż HCP-R ($q_e = 216 \text{ mg/g}$) (Rys. 8A).



Rys. 8. (A) Porównanie pojemności adsorpcyjnej w stanie równowagi (q_e) dla HCP-R, P1-HCP, P2-HCP, P3-HCP oraz komercyjnego adsorbentu Norit SX2 względem tetracykliny. *Warunki adsorpcji:* 200 ml roztworu TC ($C_0 = 20 \text{ mg/l}$), 10 mg adsorbentu (dawka adsorbentu = 0,05 g/l), początkowe pH $\sim 4,5$ (przed dodaniem adsorbentu), czas adsorpcji: 24 h, temperatura pokojowa, szybkość mieszania: 600 rpm. **(B)** Zależność między pojemnością adsorpcyjną (q_e) a powierzchnią właściwą oraz zawartością fosforu w polimerach – na podstawie publikacji [H7].

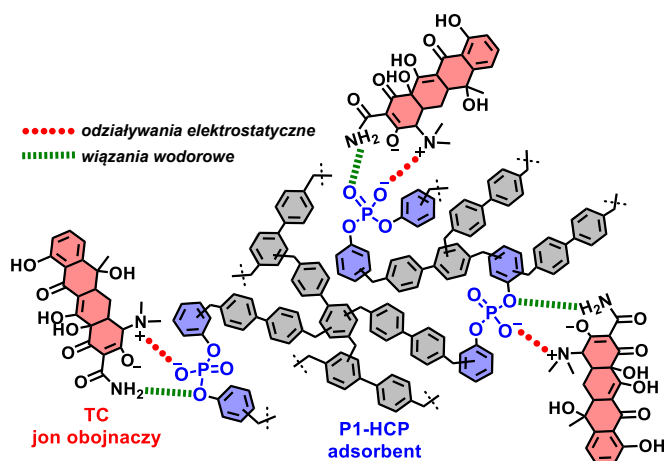
Pozostałe P-HCP były mniej efektywne, a P3-HCP – mimo najwyższej zawartości fosforu – osiągał podobną pojemność adsorpcyjną jak materiał odniesienia HCP-R ($q_e = 217$ vs. 216 mg/g). Wskazywało to, że grupy $-PO_3OH$ znacząco zwiększają pojemność adsorpcyjną wobec TC, ale efektywność usuwania tego zanieczyszczenia zależy nie tylko od ich zawartości, ale również właściwości fizykochemicznych otrzymanego polimeru. Zależność pomiędzy powierzchnią właściwą, zawartością fosforu a pojemnością adsorpcyjną przedstawiłam na Rys. 8B wykazując, że żaden z tych parametrów samodzielnie nie wystarcza do osiągnięcia wysokiej skuteczności usuwania antybiotyku z wody. Kluczowe dla efektywnej adsorpcji TC na powierzchni P-HCP jest okazało się znalezienie ich optymalnego kompromisu. Został on osiągnięty w przypadku próbki P1-HCP. Choć miała ona niższą powierzchnię właściwą niż materiał HCP-R (~ 850 vs. 1730 m²/g), obecność grup $-PO_3OH$ zapewniała wysoką efektywność adsorpcji TC. Niższa pojemność adsorpcyjna polimerów P2-HCP i P3-HCP, mimo większej zawartości fosforu, wynikała z ich mniejszej powierzchni właściwej (~ 780 i ~ 660 m²/g), co najprawdopodobniej ograniczało dostępność grup fosforanowych(V) dla antybiotyku. Warto jednak podkreślić, że polimer P3-HCP, mimo trzykrotnie mniejszej powierzchni właściwej niż HCP-R (~ 660 vs. 1730 m²/g) osiągał zbliżoną pojemność adsorpcyjną jak ten materiał referencyjny, co potwierdza istotną rolę grup fosforanowych(V) w usuwaniu TC z wody. Wyniki te podkreślają duże znaczenie uzyskania optymalnego kompromisu między powierzchnią właściwą a zawartością grup $-PO_3OH$ w otrzymanych polimerach dla zapewnienia ich wysokiej efektywności w usuwaniu tetracykliny z wody.

Aby lepiej zrozumieć rolę grup fosforanowych(V) w adsorpcji TC, przeprowadziłam testy adsorpcji z użyciem najbardziej efektywnego polimeru P1-HCP w szerokim zakresie pH (2–12). Kluczowe były tu pomiary potencjału Zeta wykonane podczas stażu na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie we współpracy z prof. UJ dr hab. Piotrem Pietrzykiem i dr Kamilą Sobańską, które wykazały, że powierzchnia polimeru P1-HCP była ujemnie naładowana w całym analizowanym zakresie pH. Ze względu na zmienność form jonowych TC zależną ściśle od pH roztworu, zaobserwowałam jej efektywną adsorpcję w zakresie pH od 2–12, z maksimum przy pH 4,5–7,0, gdzie TC występuje jako jon obojnaczy, a powierzchnia polimeru P1-HCP ma najbardziej ujemny ładunek. W związku z tym można oczekiwać, że interakcje elektrostatyczne były siłą napędową dla zapewnienia wysokiej efektywności procesu adsorpcji. Dowodziło o tym również, to, że w niższych wartościach pH, gdy TC występowała w formie kationu, pojemność adsorpcyjna obniżyła się, ale nadal pozostawała stosunkowo wysoka. Było to spowodowane protonowaniem niektórych grup fosforanowych(V) (niższy ładunek ujemny na powierzchni P1-HCP ujawniony w pomiarach potencjału Zeta). Najmniejszą efektywność adsorpcji odnotowałam przy pH ~ 12 , gdzie TC występowała w formie anionu, co najprawdopodobniej wynikało z występowania odpychania elektrostatycznego pomiędzy adsorbentem a adsorbentem. Mimo to, wartość pojemności adsorpcyjnej wobec TC ($q_e = 111$ mg/g) w silnie zasadowych warunkach, sugerowała obecność innych interakcji między adsorbentem a adsorbentem, takich jak oddziaływania π - π czy efekt wypełniania porów (z ang. „pore filling”).

Aby lepiej zrozumieć charakter i naturę interakcji między P1-HCP a TC, przeanalizowałam kinetykę procesu adsorpcji. Wykazałam, że najlepiej opisuje ją model PSO ($R^2 > 0,99$), co sugerowało, że dominującym mechanizmem była chemisorpcja. Dodatkowo, analiza izotermy adsorpcji wykazała najlepsze dopasowanie

do modelu Langmuira, co wskazywało na tworzenie jednorodnej monowarstwy adsorbentu na powierzchni polimeru P1-HCP. Uzupełnieniem tych obserwacji były dane termodynamiczne – wartość ΔG_0 (-19 kJ/mol w 25 °C) potwierdzała spontaniczny charakter procesu, który obejmował zarówno procesy chemiczne, jak i fizyczne. Obliczona wartość E_a (10 kJ/mol) wskazywała na dominację chemisorpcji oraz endotermiczny charakter procesu.

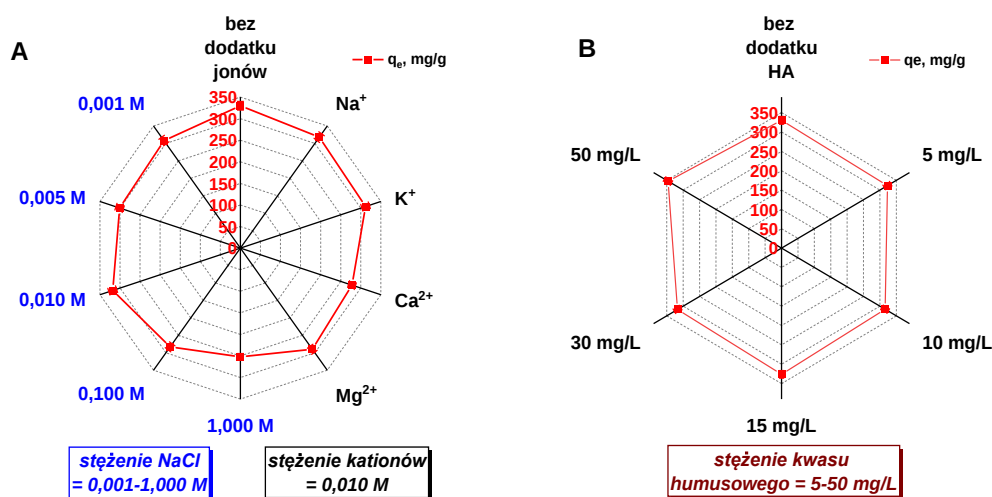
Istotnym elementem badań w pracy [H7] było zidentyfikowanie dominujących oddziaływań między TC a P1-HCP za pomocą analiz XPS i FTIR dla materiału po adsorpcji leku. Analiza XPS wykazała przesunięcia komponentów spinowo-orbitalowych w regionach P 2p i O 1s dla grup fosforanowych(V), w kierunku niższych wartości energii wiązania oraz w regionie N 1s dla grupy aminowej ($-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$) TC w kierunku wyższych wartości energii wiązania. Wskazuje to na oddziaływania jonowe między protonowaną grupą aminową TC a ujemnie naładowaną grupą $-\text{PO}_3\text{OH}$. Dodatkowo przesunięcie komponentu spinowo-orbitalowego w regionie N 1s dla grupy $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ w TC w kierunku wyższych wartości energii wiązania sugerowało udział wiązań wodorowych z atomami tlenu grup $-\text{PO}_3\text{OH}$. Wyniki te potwierdziły, że adsorpcja TC na P1-HCP zachodziła głównie przez oddziaływania jonowe i wiązania wodorowe. Z kolei, widmo FTIR po adsorpcji TC ujawniło przesunięcie pasm typowych dla drgań $\text{P}=\text{O}$ w grupach fosforanowych P1-HCP (z 1200 i 1170 cm^{-1} do 1210 i 1173 cm^{-1}) oraz pasm związanych z drganiami $\text{P}-\text{OH}$ (z 1075 do 1083 cm^{-1}). Wyniki te wskazują na kluczową rolę grup $-\text{PO}_3\text{OH}$ w adsorpcji TC, obejmującą zarówno oddziaływania elektrostatyczne między protonowaną grupą aminową TC a ujemnie naładowanymi, zdysocjowanymi grupami $\text{P}-\text{OH}$, jak i wiązania wodorowe między ugrupowaniem $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ z cząsteczki TC a grupami $\text{P}=\text{O}$ na powierzchni polimeru. Schematyczne przedstawienie głównych oddziaływań odpowiedzialnych za efektywną adsorpcję TC na powierzchni polimeru P1-HCP, ustalonych na podstawie danych eksperymentalnych uzyskanych w pracy [H7], zaprezentowałam na Rys. 9.



Rys. 9. Schematyczne przedstawienie głównych oddziaływań zachodzących podczas adsorpcji tetracykliny na powierzchni adsorbentu P1-HCP w warunkach lekko kwaśnych i neutralnych, gdzie cząsteczka TC występuje głównie w formie jonu obojnaczego $\text{H}_2\text{TC}^{0(+/-)}$, ustalone na podstawie danych eksperymentalnych uzyskanych w publikacji [H7].

Istotnym aspektem badań w pracy [H7] była ocena przydatności adsorbentu P1-HCP w rzeczywistych warunkach środowiskowych. W pracy [H5] wykazałam, że choć adsorbent sHCP(1:4) charakteryzował się wyjątkową skutecznością w usuwaniu CIP z wody dejonizowanej ($q_e = 572 \text{ mg/g}$), jego pojemność adsorpcyjna

spadała o około 60% w wodzie wodociągowej ($q_e = 219$ mg/g) i rzecznej ($q_e = 204$ mg/g) [H5]. Tymczasem w pracy [H7], z zastosowaniem polimeru P1-HCP, nie odnotowałam istotnych różnic w usuwaniu TC z różnych typów wód (dejonizowanej, wodociągowej i rzecznej), co sugerowało, że obecność naturalnych składników w zastosowanych wodach, takich jak jony czy substancje organiczne, nie wpływała istotnie na interakcje między TC a adsorbentem P1-HCP. W celu potwierdzenia tych wniosków w pracy [H7] przeprowadziłam dodatkowe eksperymenty, analizując wpływ wybranych czynników: obecności kationów (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} ; Rys. 10A), zmiennej siły jonowej (poprzez rosnące stężenia NaCl; Rys. 10A) oraz stężenia kwasu humusowego (HA) jako modelowego składnika wód rzecznych, na efektywność usunięcia TC z wody (Rys. 10B). Wyniki wykazały, że obecność kationów nie wpływała istotnie na pojemność adsorpcyjną P1-HCP wobec TC. Ponadto, wykazałam, że przy niskich i średnich stężeniach NaCl (0,001–0,100 M) oddziaływania elektrostatyczne między ujemnie naładowaną powierzchnią adsorbentu a protonowaną grupą aminową TC pozostawały silne lub ulegały jedynie nieznacznemu osłabieniu. Dopiero przy wysokim stężeniu NaCl (1,000 M) zaobserwowałam wyraźny spadek efektywności adsorpcji tego leku (Rys. 10A), jednak należy przyznać, że takie warunki nie odzwierciedlają typowo realnych warunków środowiskowych (dla porównania zasolenie oceanów wynosi około 0,6 M [56]). Eksperyment ten miał wyłącznie charakter poglądowy. Natomiast obecność HA w stężeniu do 30 mg/l miała jedynie marginalny wpływ na adsorpcję TC na P1-HCP (Rys. 10B). Wyniki te jednoznacznie potwierdziły, że P1-HCP to wszechstronny adsorbent, skutecznie i selektywnie usuwający TC z wody, nawet w obecności wysokich stężeń naturalnych składników wód. Badania sugerowały również, że grupy $-\text{PO}_3\text{OH}$ wykazują większą selektywność wobec antybiotyków niż grupy $-\text{SO}_3\text{H}$ wbudowane w strukturę HCP [H3,H5].

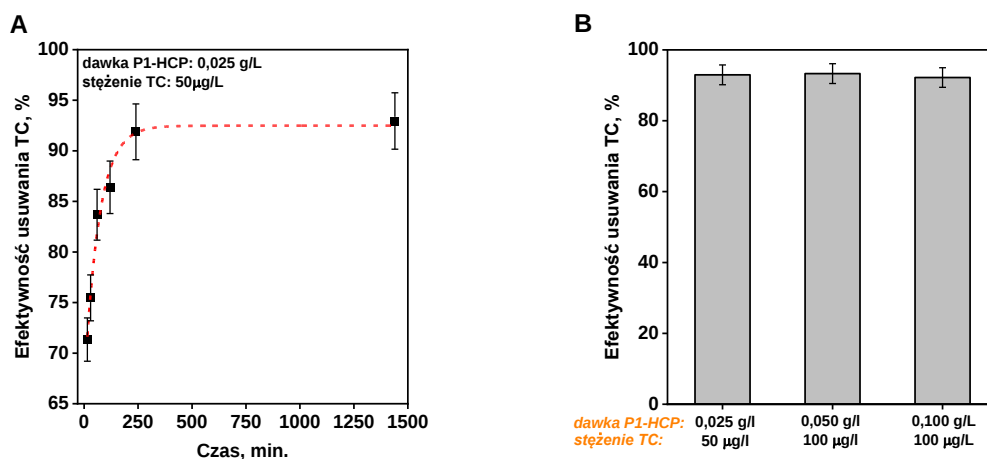


Rys. 10. Wpływ obecności (A) różnych kationów oraz zmieniającej się siły jonowej (B) stężenia kwasu humusowego (HA) na pojemność adsorpcyjną tetracykliny (TC) z użyciem adsorbentu P1-HCP. *Warunki adsorpcji:* 200 ml roztworu TC ($C_0 = 20$ mg/l), 10 mg P1-HCP (dawka adsorbentu = 0,05 g/l), początkowe pH ~4,5 (przed dodaniem adsorbentu), temperatura pokojowa, szybkość mieszania: 600 rpm, czas adsorpcji: 24 h. Eksperymenty z różnymi kationami przeprowadzono przy stałym stężeniu 0,010 M, podczas gdy stężenie chlorku sodu zmieniano w zakresie od 0,001 M do 1,000 M, a stężenie kwasu humusowego dostosowano do 50 mg/l – na podstawie publikacji [H7].

Aby ocenić potencjalne zastosowanie P1-HCP w rzeczywistych warunkach środowiskowych, przeprowadzono eksperymenty z niskim stężeniem TC (50 $\mu\text{g/l}$) w wodzie wodociągowej. Badania te zostały

wykonane we współpracy z prof. UAM dr hab. Anetą Ziola-Frankowską z Zakładu Chemii Analitycznej Wydziału Chemii UAM. Był to nowatorski aspekt pracy [H7], ponieważ dotychczasowe badania adsorpcji z udziałem adsorbentów na bazie P-HCP koncentrowały się wyłącznie na wyższych stężeniach zanieczyszczenia. Praca [H7] jest zatem pierwszą, w której oceniono skuteczność adsorpcji TC na polimerach z grupy P-HCP w rzeczywistych próbkach wody o tak niskim stężeniu antybiotyku.

Wyniki pokazały, że po zaledwie 15 minutach usunięto ponad 70% TC, a po 4 godzinach efektywność adsorpcji osiągnęła około 90% (Rys. 11A). Wydłużenie czasu kontaktu pomiędzy adsorbentem a adsorbentem do 24 godzin nie poprawiło skuteczności usuwania leku, co sugerowało osiągnięcie stanu równowagi już po 4 godzinach adsorpcji. Podobne wyniki uzyskano dla stężenia TC wynoszącego 100 µg/l, gdzie równowaga adsorpcji również ustaliła się na poziomie usunięcia około 90% początkowej ilości antybiotyku (Rys. 11B). Zwiększenie dawki adsorbentu z 0,05 do 0,10 g/l (Rys. 11B) nie wpłynęło znacząco na dalszy wzrost efektywności usuwania TC. Wyniki potwierdzają zatem, że P1-HCP jest obiecującym adsorbentem zdolnym do szybkiego i skutecznego usuwania śladowych ilości TC z rzeczywistych próbek wody.



Rys. 11. (A) Efektywność usuwania tetracykliny (TC) z wody wodociągowej w obecności adsorbentu P1-HCP w funkcji czasu adsorpcji. **(B)** Efektywność usuwania TC z wody wodociągowej w obecności adsorbentu P1-HCP po 24 godzinach adsorpcji przy różnych początkowych stężeniach TC oraz dawkach adsorbentu. *Warunki adsorpcji:* 200 ml roztworu TC ($C_0 = 50$ lub $100 \mu\text{g/l}$), 5, 10 lub 20 mg P1-HCP (dawka adsorbentu = 0,025, 0,050 lub 0,100 g/l), początkowe pH ~7,8 (przed dodaniem adsorbentu), temperatura pokojowa, szybkość mieszania: 600 rpm – na podstawie publikacji [H7].

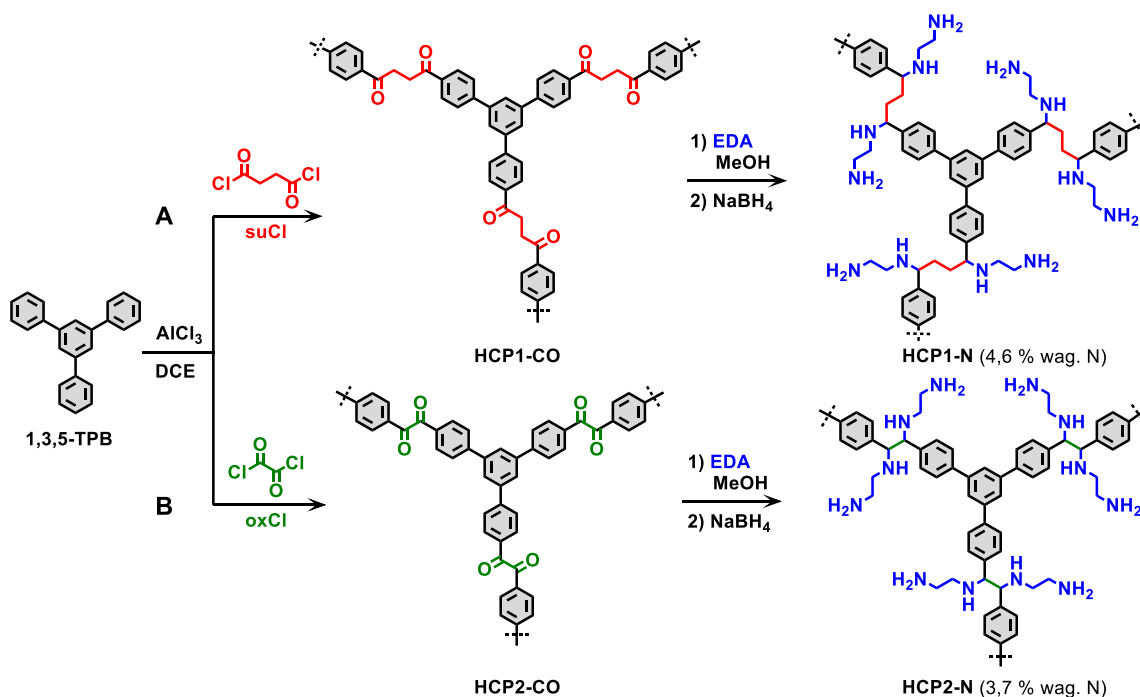
Kluczowym aspektem zastosowania P1-HCP w oczyszczaniu wody była również ocena jego stabilności w kilku cyklach adsorpcji-regeneracji. Polimer zachował wysoką skuteczność przez pięć cykli, a niewielki spadek wydajności wynikał najprawdopodobniej z utraty materiału podczas regeneracji. Dodatkowo, badania ATR-FTIR oraz XPS po pięciu cyklach potwierdziły brak istotnych zmian w strukturze polimeru P1-HCP. Wyniki wskazywały, że materiał ten jest stabilnym, podanym na regenerację i zdolnym do wielokrotnego użytku adsorbentem do usuwania TC.

W dotychczasowych pracach skupiłam się na adsorpcji antybiotyków przy użyciu adsorbentów zawierających grupy funkcyjne jednego typu, takie jak $-\text{SO}_3\text{H}$ (prace [H3] i [H5]) czy $-\text{PO}_3\text{OH}$ (praca [H7]). Po przeprowadzeniu tych badań podjęłam działania zmierzające do opracowania adsorbentów polimerowych

posiadających w strukturze dwa różne typy grup funkcyjnych. Celem było zrozumienie, jak współistnienie dwóch różnych grup funkcyjnych wpływa na mechanizm adsorpcji zanieczyszczeń farmaceutycznych oraz poprawę efektywności ich usuwania. Zainteresowała mnie także rola zmiany charakteru grup funkcyjnych, z typowo kwasowych, takich jak grupy SO_3H (w pracach [H3] i [H5] czy PO_3OH w pracy [H7]), na zasadową, jak grupa NH_2 , w kontekście właściwości fizykochemicznych adsorbentów i ich efektywności w adsorpcji.

W pracy [H6] otrzymałam polimery z grupy HCP, zawierające jednocześnie dwa typy grup funkcyjnych: karbonylowe (C=O) oraz aminowe (NH_2). Celem moich badań było określenie wpływu grupy NH_2 na efektywność adsorpcji NLPZ z wody: DCF, kwasu acetylosalicylowego (ASA), ibuprofenu (IBU) i naproksenu (NPX), które w swojej strukturze zawierają kwasowe grupy karboksylowe (COOH). Zastanawiałam się, czy obecność grup NH_2 na powierzchni polimerów może sprzyjać specyficznym oddziaływaniom kwasowo-zasadowym z NLPZ, zwiększając skuteczność ich usuwania. W tym celu zaprojektowałam i zsyntezowałam dwa HCP bogate w grupy C=O , wykorzystując strategię sieciowania opartą na reakcji acylowania Friedla-Craftsa pomiędzy 1,3,5-trifenylobenzenem (1,3,5-TPB) a dwoma różnymi chlorkami kwasowymi: chlorkiem sukcylnu (suCl) (Schemat 5A) i chlorkiem oksalilu (oxCl) (Schemat 5B). Otrzymane w ten sposób HCP, zawierające grupy karbonylowe (HCP1-CO oraz HCP2-CO), poddałam następnie reakcji post-syntetycznej funkcjonalizacji etylenodiaminą (EDA), polegającą na reakcji kondensacji Schiffa i następnej redukcji, co pozwoliło uzyskać dwa HCP zawierające zarówno grupy NH_2 , jak i C=O (oznaczone jako HCP1-N oraz HCP2-N) (Schemat 5). Szczególną uwagę poświęciłam wpływowi różnic strukturalnych między chlorkami kwasowymi (oxCl i suCl) zastosowanymi podczas syntezy HCP na efektywność wprowadzenia grup aminowych. Wprowadzenie grup karbonylowych już na etapie syntezy, poprzez reakcję acylowania Friedla-Craftsa, pozwoliło uzyskać HCP o wysokiej zawartości tych ugrupowań, co mogło potencjalnie zwiększyć pojemność adsorpcyjną tych materiałów względem zanieczyszczeń farmaceutycznych. Nowością w pracy [H6] było zastosowanie adsorbentów z ugrupowaniami C=O do adsorpcji NLPZ z fazy wodnej. Dotychczas HCP zawierające tego typu ugrupowania wykorzystywano głównie do adsorpcji gazów [11,57], ponieważ ich hydrofobowy charakter utrudniał dyspersję w wodzie, co ograniczało ich skuteczność w procesach oczyszczania w tym medium. Nowością w pracy [H6] było przezwyciężenie tego ograniczenia poprzez post-syntetyczną funkcjonalizację HCP zawierających grupy karbonylowe, z których część przekształcono w grupy aminowe, podczas gdy pozostałe pozostawały w formie niezmienionej. Tak modyfikacja poprawiła hydrofilowość HCP zawierających jednocześnie grupy karbonylowe i aminowe, umożliwiając skuteczne usuwanie NLPZ w wodzie. Założyłam, że obecność dwóch różnych grup funkcyjnych zwiększy zdolność adsorpcyjną materiałów w porównaniu do ich odpowiedników zawierających wyłącznie jedną grupę funkcyjną, szczególnie wobec rozpuszczalnych w wodzie zanieczyszczeń organicznych. Oprócz oceny efektywności usuwania wybranych NLPZ, skupiłam się na badaniu kinetyki i mechanizmu adsorpcji na powierzchni tych polimerów, a także skuteczności działania adsorbentów w złożonych matrycach, takich jak woda rzeczna. Istotnym elementem badań była również analiza stabilności, wszechstronności i możliwości ich ponownego użycia.

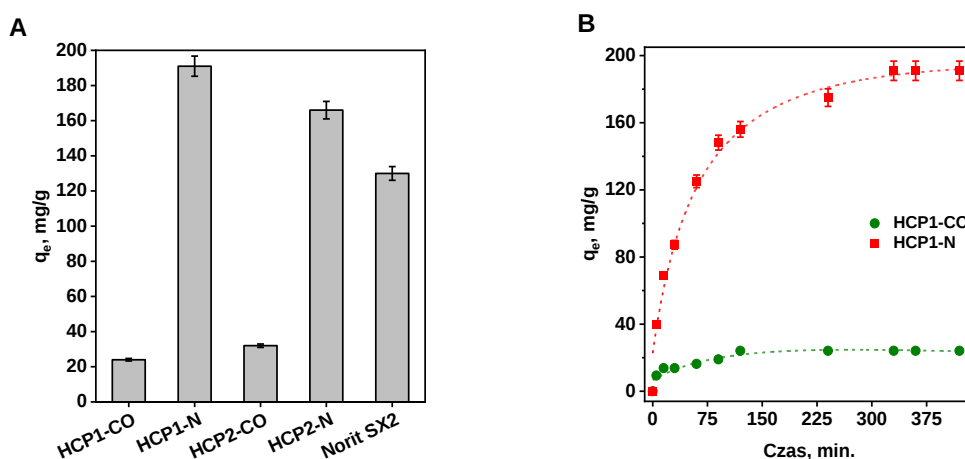
Analiza widm XPS dla polimerów HCP1-N oraz HCP2-N wykazała, że jedyną formą azotu były ugrupowania aminowe ($-\text{NH}-$ i $-\text{NH}_2$) pochodzące od cząsteczki EDA. Ponadto stwierdzono, że funkcjonalizacja EDA spowodowała wyraźny spadek zawartości powierzchniowych grup karbonylowych, co potwierdzało skuteczność reakcji tej aminy z grupami $\text{C}=\text{O}$ w polimerach. Zaobserwowałam, że próbka HCP1-N wykazywała wyższą względną intensywność pików w rejonie $\text{N } 1\text{s}$, co sugerowało większą zawartość ugrupowań zawierających azot w tym materiale. Analiza elementarna potwierdziła wyższą zawartość azotu w HCP1-N (4,6 % wag. N) niż w HCP2-N (3,7 % wag. N), co sugerowało około 20% niższą efektywność post-syntetycznej funkcjonalizacji grup $\text{C}=\text{O}$ przez grupy aminowe w przypadku zastosowania oxCl (Schemat 5). Przypisałam to sztywnej strukturze oxCl, która najprawdopodobniej utrudniała dostęp EDA do atomów węgla w grupach karbonylowych polimeru HCP2-CO, ograniczając skuteczność modyfikacji. Powierzchnia właściwa polimerów HCP1-CO i HCP2-CO wynosiła odpowiednio ~ 550 i $830 \text{ m}^2/\text{g}$, co wskazuje, że zastosowanie oxCl sprzyjało tworzeniu materiałów o większej powierzchni właściwej. Po funkcjonalizacji EDA powierzchnia ta zmniejszyła się do ~ 330 i $\sim 530 \text{ m}^2/\text{g}$, odpowiednio dla HCP1-N i HCP2-N, co potwierdzało skuteczne wprowadzenie grup aminowych lokalizujących się wewnątrz porów.



Schemat 5. Ścieżka syntezy wysoko usieciowanych polimerów funkcjonalizowanych grupami aminowymi na bazie 1,3,5-triphenylobenzenu (HCP1-N i HCP2-N) obejmująca acylowanie Friedla-Craftsa z użyciem (A) chlorku sukcylnu i (B) chlorku oksalilu jako czynników sieciujących, a następnie post-syntetyczną funkcjonalizację pierwotnych HCP przy użyciu etylenodiaminy (EDA). 1,3,5-TPB, AlCl_3 , DCE, MeOH i NaBH_4 oznaczają odpowiednio 1,3,5-trifenylobenzen, chlorek glinu, 1,2-dichloroetan, metanol oraz borowodorek sodu – na podstawie publikacji [H6].

Przeprowadzone testy adsorpcji w pracy [H6] ujawniły, że polimery z grupami karbonylowymi HCP1-CO i HCP2-CO wykazywały bardzo niską pojemność adsorpcyjną względem DCF w pH bliskim obojętnemu (pH $\sim 6,3$; $q_e = 24$ i 32 mg/g) (Rys. 12A). Po funkcjonalizacji za pomocą EDA zdolność adsorpcyjna znacznie wzrosła, szczególnie dla polimeru HCP1-N o najwyższej zawartości grup aminowych, który osiągnął niemal ośmiokrotnie większą pojemność adsorpcyjną niż przed modyfikacją ($q_e = 191$ vs. 24 mg/g) (Rys. 12).

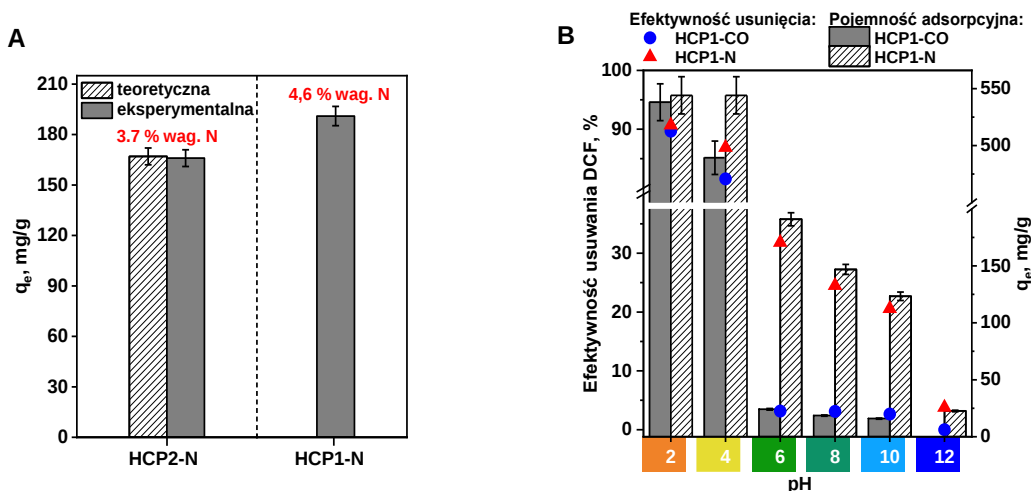
Co więcej wykazałam, że adsorbent HCP1-N uzyskał około 1,5 razy wyższą wartość q_e niż komercyjny Norit SX2 (Rys. 12A). Wyniki te wskazywały, że w pH ~6,3 grupy aminowe odgrywały kluczową rolę w adsorpcji DCF z wody. Aby to potwierdzić, przeprowadziłam test adsorpcji z użyciem HCP2-N, stosując taką ilość adsorbentu, aby zawartość azotu odpowiadała tej w materiale HCP1-N (4,6% wag. N). Oba materiały wykazywały wówczas porównywalną efektywność usuwania DCF, co potwierdziło, że to właśnie grupy aminowe odpowiadają za zwiększoną adsorpcję materiałów po post-syntetycznej funkcjonalizacji. Wniosek ten poparły również obliczenia teoretycznej wartości q_e dla adsorbentu HCP2-N, oparte na zawartości azotu i wynikach pojemności adsorpcyjnej dla materiału HCP1-N (Rys. 13A). Zakładając, że pojemność adsorpcyjna HCP1-N była proporcjonalna do zawartości azotu (czyli, że grupy aminowe pełniły rolę jedynych centrów adsorpcji dla DCF), możliwe było oszacowanie pojemności adsorpcyjnej HCP2-N. Jak pokazano na Rys. 13A, obliczone wartości q_e były zgodne z wynikami eksperymentalnymi, co dodatkowo potwierdziło kluczową rolę grup aminowych w adsorpcji DCF.



Rys. 12. (A) Porównanie pojemności adsorpcyjnych (q_e) dla HCP1-CO, HCP1-N, HCP2-CO, HCP2-N oraz komercyjnego adsorbentu Norit SX2 względem diklofenaku. **(B)** Różnice w pojemności adsorpcyjnej obserwowane dla materiału HCP1-CO oraz jego funkcjonalizowanego odpowiednika HCP1-N. *Warunki adsorpcji:* 200 ml roztworu DCF ($C_0 = 15$ mg/l), 5 mg adsorbentu (dawka adsorbentu = 0,025 g/l), początkowe pH ~6,3 (przed dodaniem adsorbentu), temperatura pokojowa, szybkość mieszania: 600 rpm – na podstawie publikacji [H6].

W pracy [H6] zbadalam wpływ post-syntetycznej funkcjonalizacji EDA aminami na efektywność adsorpcji DCF. W tym celu przeprowadziłam eksperymenty w różnym początkowym pH z udziałem HCP1-N oraz jego prekursora HCP1-CO (Rys. 13B). Wykazałam, w warunkach silnie kwaśnych (pH ~2) oba materiały charakteryzowały się zbliżoną pojemnością adsorpcyjną, co sugerowało, że grupy karbonylowe uczestniczyły w adsorpcji DCF w warunkach niskiego pH roztworu. Różnice w efektywności usuwania tego leku między materiałami były widoczne przy wyższych wartościach pH. W zakresie pH 4–12 polimer HCP1-N wykazywał znacznie wyższą pojemność adsorpcyjną względem DCF niż HCP1-CO. Największe różnice w wartościach q_e odnotowałam w pH 6–10, gdzie polimer HCP1-N osiągnął o wiele wyższą pojemność adsorpcyjną niż prekursor HCP1-CO. Przykładowo, przy pH ~6 adsorbent HCP1-N osiągnął maksymalną pojemność adsorpcyjną ($q_e = 191$ mg/g), co było około 8 razy większą wartością niż dla HCP1-CO ($q_e = 24$ mg/g).

W warunkach silnie zasadowych (pH ~12) adsorbent HCP1-CO nie wykazywał zdolności do adsorpcji DCF, podczas gdy HCP1-N nadal adsorbował ten lek ($q_e = 23$ mg/g). Wyniki te wykazały, że funkcjonalizacja aminami nie tylko poprawiła efektywność usuwania DCF w warunkach lekko kwaśnych i obojętnych, ale także znacząco poszerzyła zakres pH, w którym DCF mógł być skutecznie adsorbowany (Rys. 13B). Różnice w pojemności adsorpcyjnej polimerów HCP1-N i HCP1-CO w zależności od pH wynikały nie tylko z obecności grup aminowych w polimerze HCP1-N, ale również z różnej specjacji DCF, której zmiany zależą od pH środowiska wodnego. Diklofenak jako słaby kwas o $pK_a \sim 4,0$, przy pH < 4 występuje głównie w postaci neutralnej (DCF-H). Przy pH ~4 współistnieją formy neutralna (DCF-H) i anionowa (DCF⁻), podczas gdy w pH > 4 dominującą formą jest anion DCF⁻. Najwyższe pojemności adsorpcyjne polimerów HCP1-CO i HCP1-N zaobserwowałam w silnie kwaśnym środowisku (pH ~2), gdzie adsorpcja DCF wynikała głównie z tworzenia wiązań wodorowych między grupą karboksylową DCF-H a grupami karbonyłowymi w polimerze. W pH ~4, gdzie współistniały obie formy DCF (DCF-H i DCF⁻), materiał HCP1-CO wykazywał zmniejszoną zdolność do adsorpcji leku z powodu mniejszego udziału formy DCF-H, która mogła być efektywnie adsorbowana na polimerze za pomocą wiązań wodorowych z grupami karbonyłowymi. Natomiast HCP1-N utrzymywał wysoką pojemność adsorpcyjną w pH ~4, dzięki grupom aminowym, które dodatkowo umożliwiały adsorpcję DCF za pomocą interakcji elektrostatycznych między dodatnio naładowanymi grupami aminowymi na powierzchni HCP1-N a ujemnie naładowanymi formami leku (DCF⁻).



Rys. 13. (A) Porównanie obliczonych i eksperymentalnych pojemności adsorpcyjnych polimeru HCP2-N względem diklofenaku, na podstawie korelacji między zawartością azotu w polimerze HCP1-N a jego pojemnością adsorpcyjną. *Warunki adsorpcji:* 200 ml roztworu leku ($C_0 = 15$ mg/l), 5,0 mg HCP1-N lub HCP2-N (dawka adsorbentu = 0,025 g/l), początkowe pH ~6,3 (przed dodaniem adsorbentu), temperatura pokojowa, szybkość mieszania: 600 rpm. **(B)** Wpływ początkowego pH roztworu DCF na pojemności adsorpcyjne (q_e) adsorbentów HCP1-CO i HCP1-N. *Warunki adsorpcji:* 200 ml roztworu DCF ($C_0 = 15$ mg/l), 5 mg polimeru (dawka adsorbentu = 0,025 g/l), temperatura pokojowa, szybkość mieszania: 600 rpm – na podstawie publikacji [H6].

Obecność dodatnio naładowanych grup aminowych na powierzchni polimeru HCP1-N potwierdzono pomiarami potencjału Zeta. Przy wyższych wartościach pH (6–10), gdzie DCF występował głównie w formie anionowej (DCF⁻), polimer HCP1-CO usuwał jedynie niewielkie ilości DCF, podczas gdy HCP1-N wciąż adsorbował znaczną ilość leku, choć efektywność adsorpcji malała wraz ze wzrostem pH. Spadek

efektywności adsorpcji przy wyższych wartościach pH wynikał ze zmian we właściwościach powierzchniowych HCP1-N, ponieważ jego punkt izoelektryczny (IEP) wynosił 7,6. Powyżej tej wartości HCP1-N uzyskiwał ładunek ujemny, co ograniczało jego zdolność do adsorpcji DCF. W tych warunkach, z powodu elektrostatycznego odpychania między ujemnie naładowaną powierzchnią polimeru HCP1-N a formą anionową leku (DCF^-), adsorpcja przez interakcje elektrostatyczne stawiała się mniej efektywna. Przy pH powyżej IEP główny mechanizm polegał na tworzeniu wiązań wodorowych między grupami aminowymi polimeru w ich natywnej formie a anionem karboksylowym w DCF^- . Pomimo zmian w naturze interakcji między grupami aminowymi a lekiem, pojemność adsorpcyjna polimeru HCP1-N przy pH ~ 10 pozostawała stosunkowo wysoka ($q_e = 123 \text{ mg/g}$). Wyniki te jasno pokazują, że funkcjonalizacja aminami znacząco poszerzyła zakres pH, w którym DCF może być efektywnie usuwany z wody przez adsorpcję na powierzchni polimeru HCP1-N. Dodatkowo, choć na polimerze HCP1-CO w warunkach neutralnych i zasadowych (do pH ~ 10) adsorpcja DCF była minimalna, wciąż zauważalna, wynikała prawdopodobnie z interakcji π - π oraz oddziaływań hydrofobowych między pierścieniami aromatycznymi DCF^- a siecią polimerową HCP1-CO. W ramach badań adsorpcji DCF na polimerze HCP1-N, przeanalizowałam kinetykę tego procesu. Najlepsze dopasowanie uzyskanych danych eksperymentalnych do modelu PSO wskazywało na dominujący udział chemisorpcji w usuwaniu leku z wody, z silnymi interakcjami między adsorbentem a adsorbatem. Dodatkowo, model Langmuira najlepiej opisywał izotermę, co sugerowało monowarstwową adsorpcję tego leku na jednorodnych centrach adsorpcji na powierzchni HCP1-N. Obliczona wartość ΔG_0 ($-17,06 \text{ kJ/mol}$ w 20°C) sugerowała, że proces był spontaniczny, wskazując jednak na udział zarówno oddziaływań fizycznych, jak i chemicznych. Wartość E_a ($29,6 \text{ kJ/mol}$) potwierdziła dominujący udział chemisorpcji i wskazała na stosunkowo niewielką barierę energetyczną potrzebną do inicjacji tego procesu. W celu potwierdzenia mechanizmu adsorpcji z udziałem interakcji elektrostatycznych między dodatnio naładowanymi grupami aminowymi HCP1-N a ujemnie naładowanymi formami DCF, przeprowadziłam analizy XPS i ATR-FTIR materiału po adsorpcji leku. Analiza widma ATR-FTIR ujawniła dodatkowe pasma charakterystyczne dla DCF, potwierdzając jego obecność na powierzchni adsorbentu. Istotne było przesunięcie pasma przy 1573 cm^{-1} do 1580 cm^{-1} , które wskazywało na udział grup COO^- z DCF w oddziaływaniach z polimerem HCP1-N. Z kolei analiza XPS wykazała przesunięcie komponentu spinowo-orbitalowego w obszarze N 1s w stronę wyższych wartości energii wiązania, co świadczyło o zmniejszeniu gęstości elektronowej w grupach aminowych polimeru po adsorpcji leku. Uzyskane wyniki wskazywały, że w pH natywnym (pH $\sim 6,3$) kluczowym mechanizmem adsorpcji były interakcje elektrostatyczne między grupami aminowymi HCP1-N a ujemnie naładowanymi grupami karboksylowymi DCF.

W celu oceny wszechstronności adsorbentu HCP1-N przeprowadziłam eksperymenty z różnymi NLPZ: NPX, IBU i ASA. Adsorbent ten skutecznie usuwał wszystkie badane leki, jednak efektywność zależała od struktury NLPZ. Najwyższą pojemność adsorpcyjną uzyskano dla DCF ($q_e = 191 \text{ mg/g}$), a następnie w kolejności: IBU > NPX > ASA. Różnice te przypisałam zróżnicowanej strukturze NLPZ i ich wartościom pK_a , wpływającym na specjację tych leków w wodzie. Przykładowo, niższa pojemność adsorpcyjna dla IBU wiązała się z jego wyższą wartością pK_a . W przypadku NPX niższą efektywność usuwania przypisano

najprawdopodobniej jego strukturze chemicznej, a w przypadku ASA ograniczoną adsorpcję tłumaczono większą hydrofilowością tego leku. Aby ocenić długoterminową wydajność i możliwość ponownego użycia HCP1-N, przeprowadziłam testy stabilności w pięciu cyklach adsorpcji-regeneracji, które wykazały trwałość HCP1-N. Usuwanie DCF pozostało na niemal niezmiennym poziomie (<1% spadku efektywności), co przypisano jedynie minimalnej utracie materiału podczas cykli adsorpcji-regeneracji. Dodatkowo, analiza ATR-FTIR potwierdziła brak zmian w strukturze polimeru po kilku cyklach adsorpcji, co potwierdza możliwość jego wielokrotnego użycia w oczyszczaniu wody.

Badania zawarte w pracy [H6] obejmowały również ocenę efektywności adsorpcji w złożonych matrycach wodnych, takich jak woda wodociągowa i rzeczna. Obecność dodatkowych jonów i substancji organicznych w tych matrycach wodnych obniżyła pojemność adsorpcyjną HCP1-N o około 30% w porównaniu do wody dejonizowanej. Zatem, podobnie jak w przypadku grup sulfonowych (prace [H3] i [H5]), grupy aminowe wykazywały mniejszą selektywnością niż grupy fosforanowe(V), które osiągnęły najlepsze wyniki w usuwaniu leków ze złożonych matryc wodnych (praca [H7]). Co więcej, nie stwierdzono istotnych różnic w usuwaniu DCF z wykorzystaniem HCP1-N między wodą wodociągową a rzeczną. Spadek pojemności adsorpcyjnej w tych matrycach wodnych przypisałam konkurencji naturalnie występujących anionów o dostęp do centrów adsorpcji na powierzchni polimeru. Warto podkreślić, że obecność substancji organicznych w wodzie z rzeki takich jak kwasy humusowe, nie wpływała istotnie na pojemność adsorpcyjną polimeru HCP1-N względem DCF, co potwierdza, dominujący udział interakcji elektrostatycznych między anionem DCF a dodatnio naładowanymi grupami aminowymi na powierzchni polimeru HCP1-N.

4.6. Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia

Podsumowując, moim najważniejszym osiągnięciem naukowym jest poszerzenie fundamentalnej wiedzy na temat czynników wpływających na efektywność funkcjonalizowanych polimerów aromatycznych w estryfikacji [H1,H2,H4] oraz w adsorpcji zanieczyszczeń farmaceutycznych z wody [H3,H5,H6,H7]. W badaniach uwzględniłam szeroki wachlarz grup funkcyjnych – od fluorowanych grup metylowych [H1,H2], przez sulfonowe [H2,H3,H4], fosforanowe(V) [H7], aż po karbonylowe [H6] i aminowe [H6] – prezentując, jak tego rodzaju różnorodne modyfikacje strukturalne kształtują właściwości fizykochemiczne polimerów, dostosowując je do specyficznych ról w procesach katalitycznych i/lub adsorpcyjnych. Kluczowym osiągnięciem moich badań było wykazanie, że właściwości polimerów aromatycznych zależą nie tylko od wybranej metody syntezy, rodzaju i ilości wprowadzonych grup funkcyjnych, ale również od ich rozmieszczenia w strukturze polimeru. Udowodniłam, że każda grupa funkcyjna indukuje specyficzne, unikalne właściwości materiału, a wiedza płynąca z moich badań, dotycząca ich poznania i zrozumienia, stanowi istotny krok naprzód w precyzyjnym projektowaniu materiałów dostosowanych do konkretnych zastosowań. Moje badania pokazują, że polimery aromatyczne są obiecującymi, wszechstronnymi i efektywnymi nośnikami dla różnorodnych grup funkcyjnych, co może przyczynić się do rozwoju nowych metod tworzenia funkcjonalnych materiałów polimerowych oraz znacznego poszerzenia zakresu ich zastosowań.

Najważniejsze osiągnięcia opisane w Części A:

- **Wykazano, że wzrost zawartości atomów fluoru w polimerze obniża efektywność reakcji sulfonowania.** Efekt indukcyjny grup fluorometylowych zmniejsza gęstość elektronową pierścieni aromatycznych, ograniczając ich zdolność do elektrofilowej substytucji aromatycznej [H1–H2].
- **Udowodniono, że post-syntetyczne sulfonowanie polimerów z grupami fluorometylowymi zachodzi selektywnie** w pozycji para pierścieni styrenowych. Selektywność wynika głównie z właściwości elektronowych fluoropolimerów i czynników sterycznych [H1–H2].
- **Po raz pierwszy udokumentowano katalityczne właściwości sulfonowanych fluoropolimerów aromatycznych w reakcji estryfikacji.** Polimery te wykazały wyższą aktywność katalityczną (wyrażoną jako TOF) niż komercyjny sulfonowany katalizator bez fluoru (Dowex-50W), co sugeruje, że obecność tego halogenu w strukturze katalizatora kwasowego zwiększa jego aktywność [H2].
- Wykazano, że grupy sulfonowe pełnią rolę centrów aktywnych w reakcji estryfikacji. Brak tych grup powoduje, że stopień przereagowania kwasu karboksylowego jest zbliżony do próby kontrolnej bez katalizatora [H4].
- **Dowodniono, że sulfonowane fluoropolimery aromatyczne charakteryzują unikalne właściwości hydrofobowo-hydrofilowe,** zależne od warunków zewnętrznych. Materiał zawierający grupy o skrajnych właściwościach (hydrofobowe vs. hydrofilowe) dostosowuje się do tych warunków, co świadczy o jego zdolności do samoorganizacji. Grup fluorometylowe zwiększają dostępność centrów aktywnych $-SO_3H$ w reakcji estryfikacji [H1–H2]. **Ponadto, właściwości hydrofobowo-hydrofilowe wpływają na reaktywność katalizatorów na bazie sulfonowanych polimerów aromatycznych,** przy czym hydrofilowość sulfonowanego katalizatora jest kluczowa dla efektywnej chemisorpcji alkoholu w estryfikacji, a tym samym dla aktywności katalizatora kwasowego [H4].
- **Dowodniono, że porowate, wysoko usieciowane polimery aromatyczne wykazują wyraźnie wyższą aktywność katalityczną (wyrażoną jako TOF) w procesie estryfikacji [H4] w porównaniu do aromatycznych polimerów liniowych [H2].** Dzięki dużej powierzchni właściwej, polimery HCP umożliwiają wprowadzenie większej ilości grup sulfonowych, co prowadzi do zwiększenia ich aktywności katalitycznej [H2,H4].
- **Po raz pierwszy wykazano, że aktywność katalityczna (wyrażona jako TOF) wysoko usieciowanych, sulfonowanych polimerów aromatycznych silnie zależy nie tylko od zawartości grup sulfonowych, ale również od stopnia usieciowania matrycy polimerowej [H4].** Polimery o większym stopniu usieciowania, mimo mniejszej zawartości siarki, wykazują wyższą aktywność katalityczną (TOF) w estryfikacji. Wynika to z ograniczenia post-syntetycznego sulfonowania głównie do powierzchni zewnętrznej, co zwiększa dostępność centrów aktywnych $-SO_3H$ dla reagentów. W materiałach o mniejszym stopniu usieciowania grupy sulfonowe są zlokalizowane głównie w trudniej dostępnych porach wewnętrznych, co obniża ich aktywność katalityczną [H4].

- **Zaprezentowano nowe podejście do oceny reaktywności sulfonowanych, wysoko usieciowanych polimerów**, oparte na analizie zależności między gęstością usieciowania, właściwościami fizykochemicznymi oraz aktywnością katalityczną materiałów. Wykazano, że optymalny kompromis między hydrofilowością katalizatora a zawartością grup sulfonowych prowadzi do najwyższego stopnia przereagowania kwasu octowego [H4].
- **Dowodzono, że katalizatory na bazie sulfonowanych polimerów aromatycznych charakteryzują się wysoką stabilnością**. Zachowują wysoką aktywność przez kilka cykli estryfikacji, umożliwiając ich efektywny odzysk i ponowne użycie bez degradacji struktury polimeru [H2,H4]. Niewielki spadek aktywności wynika z wymywania grup sulfonowych [H4].

Najważniejsze osiągnięcia opisane w Części B:

- **Po raz pierwszy wykazano, że stopień usieciowania polimeru, efektywność sulfonowania i zdolność do adsorpcji antybiotyków są ze sobą ściśle powiązane** [H3]. Polimer o najniższym stopniu usieciowania pozwolił na wprowadzenie największej liczby grup $-SO_3H$, co bezpośrednio przełożyło się na jego najwyższą pojemność adsorpcyjną względem cyprofloksacyny.
- **Po raz pierwszy zaobserwowano liniową korelację ($R^2 > 0,99$) między zawartością grup $-SO_3H$ a pojemnością adsorpcyjną sulfonowanych polimerów względem cyprofloksacyny**, potwierdzając kluczowe znaczenie tych grup funkcyjnych w efektywnej adsorpcji antybiotyku [H3,H5].
- **Wykazano, że tylko kompromis pomiędzy powierzchnią właściwą a zawartością centrów adsorpcyjnych zapewnia wysoką efektywność adsorpcji farmaceutyków** – żaden z tych parametrów samodzielnie nie gwarantuje uzyskania bardzo wysokiej efektywności usuwania tego rodzaju zanieczyszczeń z wody [H3,H5–H7].
- **Sulfonowanie metodą *in-situ* umożliwiło wprowadzenie znacznie większej liczby grup sulfonowych niż sulfonowanie post-syntetyczne, skracając dodatkowo czas syntezy i obniżając jej koszty** [H3,H5]. W rezultacie otrzymano adsorbent o wyjątkowej pojemności adsorpcyjnej (~760 mg/g), zdolny do usunięcia cyprofloksacyny w zaledwie 3 godziny, co plasuje go wśród najefektywniejszych adsorbentów polimerowych dla tego leku [H5].
- **Dowodzono, że funkcjonalizowane polimery aromatyczne przewyższają możliwości komercyjnych adsorbentów** (Norit SX2 czy Amberlyst-15) [H3,H5–H7] pod względem skuteczności usuwania leków.
- **Wykazano, że funkcjonalizowane polimery aromatyczne charakteryzowały się wszechstronnością w usuwaniu farmaceutyków w różnych formach przy pH natywnym**: od antybiotyków w postaci jonów obojnaczych (polimery z grupami sulfonowymi [H3,H5] oraz fosforanowymi(V) [H7]), po NLPZ w formie anionów (polimery z grupami aminowymi [H6]).
- **Dostarczono szczegółowych informacji na temat mechanizmów adsorpcji farmaceutyków na funkcjonalizowanych polimerach aromatycznych**, dowodząc, że dominującym procesem jest

chemisorpcja, wspierana przez oddziaływania elektrostatyczne, co potwierdzono badaniami spektroskopowymi, kinetycznymi, termodynamicznymi i izotermami adsorpcji [H3,H5–H7].

- Dowiedziono, że adsorbenty na bazie funkcjonalizowanych polimerów aromatycznych charakteryzują się wyjątkową stabilnością i zdolnością do regeneracji, nie wykazując żadnych oznak degradacji ich struktury [H3,H5–H7], przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiej pojemności adsorpcyjnej nawet po 10 cyklach adsorpcji-regeneracji [H3].
- Udowodniono, że funkcjonalizowane polimery aromatyczne skutecznie usuwają farmaceutyki z rzeczywistych matryc wodnych, zarówno wód wodociągowej i rzecznej, przy stężeniach odpowiadających zarówno warunkom laboratoryjnym (w mg/l) [H3,H5–H7], jak i środowiskowym (w µg/l) [H3,H5,H7].
- Dowiedziono, że adsorbenty z grupami fosforanowymi(V) wykazują najwyższą selektywność w usuwaniu leków, niezależnie od zastosowanej matrycy wodnej [H7]. Mimo obecności innych jonów i związków organicznych w wodzie, skuteczność adsorpcji pozostaje na niezmiennie wysokim poziomie, co potwierdza potencjał tych materiałów do zastosowań w warunkach środowiskowych.
- Wykazano, że polimery aromatyczne z grupami karbonyłowymi i aminowymi umożliwiają efektywniejsze i bardziej zróżnicowane oddziaływania z farmaceutykami w porównaniu do ich odpowiedników zawierających jedynie grupy karbonylowe [H6].
- Określono wpływ szeregu grup funkcyjnych (sulfonowej [H3], fosforanowej(V) [H7], aminowej [H6]) na efektywność adsorpcji farmaceutyków dzięki badaniom z odpowiednio zaprojektowanymi materiałami referencyjnymi bez tych grup, co pozwoliło lepiej zrozumieć wpływ grup funkcyjnych na efektywność adsorpcji.
- Po raz pierwszy z powodzeniem wykorzystano wysoko usieciowane polimery aromatyczne funkcjonalizowane grupami fosforanowymi(V) do adsorpcji antybiotyków [H7] oraz grupami karbonyłowymi do adsorpcji NLPZ [H6] z wody oraz zaproponowano mechanizm adsorpcji różnych leków na powierzchni tych polimerów.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej.

Moją pierwszą aktywnością naukową realizowaną na innej uczelni był 4-miesięczny staż na University of Massachusetts (UMass) Lowell w USA w grupie badawczej prof. Yuyu Sun. Staż ten stanowił jeden z etapów Interdyscyplinarnych i Międzynarodowych Studiów Doktoranckich w zakresie Biologii, Chemii i Fizyki Nanostruktur, realizowanych przeze mnie na Uniwersytecie Adama Mickiewicza w Poznaniu w latach 2014-2019. W trakcie stażu poszerzyłam swoje umiejętności w zakresie syntezy oraz charakterystyki właściwości fizykochemicznych funkcjonalizowanych polimerów i kompozytów polimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem ich potencjalnego zastosowania w stomatologii. To właśnie wtedy po raz pierwszy uświadomiłam sobie, jaki potencjał tkwi w funkcjonalizacji polimerów, oferującej możliwość precyzyjnego

dostosowania ich właściwości do konkretnych wymagań aplikacyjnych. Podczas stażu zdobyłam również praktyczne umiejętności w zakresie identyfikacji strukturalnej polimerów z wykorzystaniem spektroskopii FTIR oraz NMR. Ponadto, nabyłam doświadczenie w obrazowaniu polimerów za pomocą techniki SEM oraz przeprowadzaniu pomiarów takich jak kąt zwilżania powierzchni materiałów, skurcz polimeryzacyjny, testy mechaniczne (pomiar ściśliwości) oraz badania reologiczne (pomiar lepkości). Uzyskane umiejętności pozwoliły mi na kompleksową ocenę właściwości materiałów polimerowych, co miało kluczowe znaczenie dla dalszych etapów moich badań. Pobyt na UMass Lowell zaowocował publikacją dotyczącą syntezy, charakterystyki właściwości fizykochemicznych oraz potencjalnego zastosowania funkcjonalizowanych polimerów w stomatologii, która ukazała się w czasopiśmie naukowym *European Polymer Journal* [P2].

Kolejny staż naukowy zrealizowałam po uzyskaniu przeze mnie stopnia naukowego doktora. W 2020 roku zostałam laureatką konkursu na stanowisko adiunkta badawczego (post-doc) w projekcie OPUS 15 pt. „Wielofunkcyjne katalizatory do otrzymywania kwasów karboksylowych z odnawialnych źródeł”, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki i realizowanym pod kierunkiem prof. dr hab. Marii Ziółek. W jego ramach odbyłam 18-miesięczny staż podoktorski w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Celem stażu było poszerzenie moich kompetencji badawczych w zakresie katalizy heterogenicznej i chemii materiałów – nowego wówczas kierunku w mojej pracy naukowej, który z czasem stał się jednym z jej głównych filarów. Prace badawcze koncentrowały się na projektowaniu i szczegółowej charakterystyce właściwości fizykochemicznych katalizatorów złotych dedykowanych selektywnemu utlenianiu glukozy do kwasu glukonowego w warunkach bez użycia zasady (z ang. „base-free”). Kluczowym aspektem badań była kompleksowa analiza właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów, z wykorzystaniem szeregu zaawansowanych technik analitycznych, w tym: ICP-OES, transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), analizy niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu, XPS, spektroskopii w zakresie światła widzialnego oraz ultrafioletu (UV-vis), FTIR – także w obecności sondy pirydynowej – oraz CP/MAS NMR. Istotnym elementem prowadzonych badań były również testy aktywności katalitycznej badanych materiałów w reakcjach utleniania glukozy z zastosowaniem tlenu lub nadtlenu wodoru jako utleniaczy. Skład produktów reakcji oraz stopień konwersji glukozy analizowałam za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z zastosowaniem detektorów z matrycą diod fotoprzewodzących oraz refraktometrycznego. Staż ten zaowocował powstaniem dwóch publikacji naukowych opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych *Materials* [P5] oraz *Catalysis Today* [P6]. Trzeba podkreślić, że osiągnięcie to ma szczególne znaczenie w świetle trudności związanych z pandemią COVID-19, która w latach 2020–2021 ograniczyła dostęp do infrastruktury laboratoryjnej oraz znacząco utrudniła prowadzenie prac eksperymentalnych.

Na początku 2025 roku odbyłam dwa staże naukowe na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, w grupie badawczej prof. UJ dr hab. Piotra Pietrzyka. Podczas pierwszego z nich prowadziłam badania skoncentrowane na analizie właściwości fizykochemicznych polimerów, które wcześniej otrzymałam w mojej macierzystej jednostce naukowej. Szczególną uwagę poświęciłam pomiarom potencjału Zeta oraz obrazowaniu próbek za pomocą SEM. Staż obejmował zarówno przygotowanie próbek do analiz, obsługę

specjalistycznej aparatury, jak i interpretację uzyskanych wyników. Rezultaty tych badań zostały uwzględnione w publikacji naukowej [H7]. Celem drugiego stażu było pogłębienie praktycznych kompetencji w zakresie wyżej wymienionych technik oraz doskonalenie kompetencji w zakresie interpretacji danych pomiarowych. Wyniki z tego stażu są aktualnie opracowywane w postaci kolejnej publikacji.

W 2023 roku, w celu poszerzenia międzynarodowej współpracy naukowej, nawiązałam kontakt z dr. Mohamadem El-Roz z Laboratory of Catalysis and Spectrochemistry (LCS) na University de Caen we Francji. Współpraca obejmowała pomiary spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (CP/MAS NMR) wykonane przez dr. El-Roza dla przygotowanych przeze mnie funkcjonalizowanych adsorbentów polimerowych, co umożliwiło ich szczegółową analizę w kontekście usuwania cyprofloksacyny z wody. Wyniki te zostały uwzględnione w publikacji naukowej, która ukazała się w renomowanym czasopiśmie *Journal of Environmental Chemical Engineering* [H3]. Współpraca ta jest sukcesywnie rozwijana. Aktualnie opracowaliśmy wspólny wniosek grantowy, który został zakwalifikowany do II etapu oceny merytorycznej w konkursie OPUS ogłoszonym przez Narodowe Centrum Nauki.

Ze względu na interdyscyplinarny charakter moich badań, moja sieć współpracy naukowej obejmuje także Centrum NanoBioMedyczne przy Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W zakresie pomiarów spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (CP/MAS NMR) dla funkcjonalizowanych polimerów, od kilku lat owocnie współpracuje z dr Jackiem Jencykiem. Dotychczasowa współpraca zaowocowała trzema publikacjami naukowymi w renomowanych czasopismach: dwiema w *Separation and Purification Technology* [H4,H7] oraz jedną w *Environmental Research* [H6]. Planowane jest kontynuowanie tej współpracy w przyszłości.

Podsumowanie odbytych 4 staży naukowych (łącznie 23 miesiące, w tym 4 miesiące przed obroną doktoratu i 19 miesięcy po uzyskaniu stopnia naukowego doktora):

1.02.2015- 31.05.2015 (4 miesiące)

Miejsce: Stany Zjednoczone Ameryki, Lowell
Ośrodek: University of Massachusetts Lowell, Department of Chemistry
Opiekun: prof. Yuyu Sun
Rezultaty: Wyniki ze stażu opublikowane w formie publikacji naukowej [P2].

15.07.2020 – 31.12.2021 (18 miesięcy)

Miejsce: Polska, Poznań
Ośrodek: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Katalizy Heterogenicznej
Opiekun: prof. dr hab. Maria Ziólek
Rezultaty: Wyniki ze stażu opublikowane w formie dwóch publikacji naukowych [P5-P6].

9.01.2025-15.01.2025 (1 tydzień)

Miejsce: Polska, Kraków
Ośrodek: Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii

Opiekun: prof. UJ dr hab. Piotr Pietrzyk

Rezultaty: Wyniki ze stażu opublikowane w formie publikacji naukowej [H7].

7.02.2025-28.02.2025 (3 tygodnie)

Miejsce: Polska, Kraków

Ośrodek: Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii

Opiekun: prof. UJ dr hab. Piotr Pietrzyk

Rezultaty: Wyniki ze stażu są aktualnie opracowywane w postaci publikacji.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę.

6.1. Osiągnięcia dydaktyczne

Mój okres działalności dydaktycznej obejmuje dwa etapy. Jako doktorantka, w latach 2014-2017, prowadziłam zajęcia laboratoryjne w Laboratorium Dydaktycznym Chemii Organicznej i Bioorganicznej, realizując zajęcia laboratoryjne z *Fizykochemicznych podstaw życia, Chemii Organicznej* oraz *Chemii Bioorganicznej*. Od 2024 roku jako adiunkt, prowadzę zajęcia laboratoryjne w Laboratorium Dydaktycznym Chemii Ogólnej i Analitycznej. Obciążenia dydaktyczne realizuję, prowadząc zajęcia z *Technik przygotowania próbek w analityce produktów spożywczych, Fizykochemicznych podstaw życia, Analityki chemicznej i badań żywności*, a także *Nanomateriałów w procesie oczyszczania wody*. Dodatkowo, prowadzę zajęcia laboratoryjne w języku angielskim dla studentów zagranicznych w ramach kierunków General Chemistry, Chemistry oraz AMU-PIE, obejmujące takie przedmioty jak: *Spectrophotometric methods in chemical analysis, Analytical chemistry, Basics of spectrophotometric methods in practice* oraz *Nanomaterials for wastewater remediation*.

Od wielu lat aktywnie angażuję się w działalność dydaktyczną, pełniąc funkcję opiekuna i promotora prac dyplomowych, a także wspierając rozwój naukowy studentów na różnych etapach ich edukacji. Od 2024 roku współpracuję ze studentem, panem Adrianem Zaletą, który w ramach wolontariatu zaangażował się w eksperymenty laboratoryjne realizowane w ramach moich prac badawczych. W wyniku tej współpracy powstała publikacja naukowa [H7], której pan Adrian Zaleta jest współautorem. Obecnie pełnię rolę opiekuna naukowego projektu badawczego pt. „Odkrywanie potencjału wysoko usieciowanych polimerów bogatych w grupy fosforanowe jako adsorbentów do usuwania barwników z wody”, którego kierownikiem jest pan Zaleta. Projekt ten jest realizowany w ramach konkursu ADVANCEDBestStudentGRANT (IV Edycja) w Programie „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” (ID-UB). Ponadto, pan Adrian Zaleta podjął decyzję o realizacji pracy licencjackiej w roku akademickim 2025/2026 pod moim promotorstwem, wybierając temat badawczy pt. „Wysoko usieciowane polimery jako obiecujące adsorbenty do usuwania zanieczyszczeń z wody”. Dodatkowo, obecnie sprawuję opiekę nad pracą magisterską pani Kingi Wydmańskiej, która realizuje projekt badawczy pt. „Analityka cukrów prostych w układzie chromatografii cieczowej z różnym typem detekcji” pod promotorstwem prof. UAM dr hab. Anetty Ziola-Frankowskiej z Zakładu Chemii Analitycznej z Wydziału Chemii UAM. Ponadto na przestrzeni ostatnich lat, pełniłam rolę opiekuna pomocniczego nad licencjatami oraz magistrantami wykonującymi prace dyplomowe w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych (pod

promotorstwem prof. dr hab. Henryka Koroniaka i prof. UAM dr hab. Justyny Walkowiak-Kulikowskiej) oraz w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej (pod promotorstwem prof. UAM dr hab. Izabeli Sobczak) na Wydziale Chemii UAM. Poniżej przedstawiam listę prac licencjackich i magisterskich, nad którymi pełniłam opiekę:

- praca magisterska pana Przemysława Siudy (tytuł pracy magisterskiej: *„Wysoko usieciowane polimery organiczne funkcjonalizowane grupami aminowymi jako katalizatory heterogeniczne o potencjalnym zastosowaniu w kondensacji Knoevenagela”*, promotor pracy: prof. UAM dr hab. Justyna Walkowiak-Kulikowska, data egzaminu dyplomowego: 3.12.2024, miejsce realizacji: Wydział Chemii UAM)
- praca magisterska pani Joanny Drażek (tytuł pracy magisterskiej: *„Katalizatory miedziowe i złotowo miedziowe SBA-15 – wpływ fazy mono- i bimetalicznej oraz preparatyki na aktywność w utlenianiu glukozy do kwasu glukonowego”*, promotor pracy: prof. UAM dr hab. Izabela Sobczak, data egzaminu dyplomowego: 8.12.2021, miejsce realizacji: Wydział Chemii UAM)
- praca magisterska pana Szymona Sypniewskiego (tytuł pracy magisterskiej: *„Synteza para podstawionych pochodnych α -(difluorometylo)styrenu jako potencjalnych monomerów do tworzenia nowych fluorowanych polimerów aromatycznych”*, promotor pracy: prof. dr hab. Henryk Koroniak, data egzaminu dyplomowego: 3.07.2017, miejsce realizacji: Wydział Chemii UAM).
- praca licencjacka pani Joanny Szczotka (tytuł pracy licencjackiej: *„4-(3-Fluoroprop-1-en-2-yl)fenylofosfonian dietylu – synteza i badania reaktywności w rodnikowej reakcji kopolimeryzacji ze styrenem”*, promotor pracy: prof. UAM dr hab. Justyna Walkowiak-Kulikowska, data egzaminu dyplomowego: 29.06.2016, miejsce realizacji: Wydział Chemii UAM).

Ponadto pełniłam funkcję opiekuna naukowego w projekcie badawczym realizowanym przez panią Kaję Przywartę, uczennicę International School of Poznań. Projekt pt. *„Izolacja lecytyny z żółtek jaj”* został zrealizowany w ramach pracy *Extended Essay* w programie Matury Międzynarodowej (International Baccalaureate) w 2018 roku. Co więcej, w ramach mojej działalności dydaktycznej, angażuję się również w różnorodne formy edukacji, które stanowią uzupełnienie moich głównych obowiązków. W latach 2017-2024 wielokrotnie prowadziłam zajęcia seminaryjne dotyczące tematyki izomerii optycznej dla uczniów klas akademickich ze szkół średnich. Ponadto, w latach 2016-2017 uczestniczyłam w organizowaniu i prowadzeniu warsztatów laboratoryjnych z chemii organicznej dla uczniów szkół średnich.

6.2. Osiągnięcia organizacyjne

W ramach mojej działalności organizacyjnej jak dotąd brałam udział w organizacji trzech konferencji naukowych o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Jako studentka wolontariuszka byłam zaangażowana w organizację 59. Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego (wrzesień 2016, Poznań). W 2023 roku jako członek Komitetu Organizacyjnego, uczestniczyłam w organizacji 7th Fluorine Days w Poznaniu, konferencji o międzynarodowym zasięgu, która zgromadziła ekspertów z całego świata. W roku 2024 pełniłam funkcję członka Komitetu Organizacyjnego 66. Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego (wrzesień 2024, Poznań), pracując w Biurze Zjazdu. Moje zaangażowanie w organizację takich wydarzeń naukowych pozwoliło mi rozwijać umiejętności logistyczne i koordynacyjne, a także poszerzać sieć kontaktów w środowisku

naukowym oraz aktywnie uczestniczyć w kreowaniu przestrzeni do wymiany wiedzy i doświadczeń w dziedzinie chemii.

6.3. Osiągnięcia popularyzujące naukę

W ramach popularyzacji nauki, angażuję się w inicjatywy mające na celu przybliżenie zagadnień z zakresu chemii szerokiemu gronu odbiorców, w tym dzieciom i młodzieży. Przykładem mojej działalności jest prowadzenie eksperymentów edukacyjnych w ramach wydarzenia „Noc Naukowców” (2022 rok), gdzie uczestniczyłam w przeprowadzeniu eksperymentów o charakterze zarówno edukacyjnym, jak i rozrywkowym. Kolejnym przykładem mojej działalności popularyzatorskiej jest zaangażowanie w przygotowanie pokazów eksperymentów fizykochemicznych dla przedszkolaków (2017 rok).

7. Inne informacje istotne z punktu widzenia kariery zawodowej

7.1. Współpraca naukowa z pracownikami macierzystej jednostki naukowej

W ramach mojej działalności badawczej nawiązałam i kontynuuję współpracę z pracownikami z Wydziału Chemii UAM. Współpracuję z prof. dr hab. Michałem Zielińskim z Zakładu Technologii Chemicznej UAM w zakresie analizy porowatości materiałów z wykorzystaniem techniki niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu. Dotychczasowym efektem tej współpracy jest publikacja w czasopiśmie *Environmental Research* [H6]. Dodatkowo, podczas stażu w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej (UAM) nawiązałam współpracę z prof. UAM dr hab. Katarzyną Stawicką, z którą obecnie kontynuuję badania w obszarze katalizy heterogenicznej. Dotychczasowe wyniki tej współpracy zostały opublikowane w czasopiśmie *Materials Chemistry and Physics* [H2].

7.2. Badania spoza zakresu tematycznego cyklu habilitacyjnego

Większość mojej aktywności naukowej, w której byłam główną inicjatorką, pomysłodawczynią i wykonawczynią badań, została uwzględniona w cyklu habilitacyjnym [H1–H7]. Niemniej jednak, od momentu uzyskania stopnia naukowego doktora, angażowałam się również w dodatkowe badania prowadzone we współpracy z grupą badawczą prof. dr hab. Marii Ziółek. Choć nie były one bezpośrednio związane z głównym nurtem moich badań, miały z nim pośredni związek, koncentrując się na katalizie heterogenicznej. Dodatkowo aktywność naukowa obejmowała syntezę, charakterystykę właściwości fizykochemicznych oraz zastosowanie katalizatorów opartych na mezoporowatych nośnikach krzemionkowych i zeolitach w procesie selektywnego utleniania glukozy do kwasu glukonowego. Badania te obejmowały analizę wpływu metody syntezy na właściwości fizykochemiczne katalizatorów oraz ich aktywność w procesach utleniania glukozy z użyciem tlenu i nadtlenu wodoru jako utleniaczy. Wyniki tych badań zostały opublikowane w dwóch artykułach naukowych: w czasopiśmie *Materials* [P5] oraz *Catalysis Today* [P6].

Dodatkowo, od 2024 roku rozwijam współpracę naukową z prof. UAM dr hab. Anetą Ziółą-Frankowską w zakresie identyfikacji i ilościowej analizy toksycznych oraz potencjalnie szkodliwych substancji chemicznych obecnych w wybranych produktach spożywczych, z wykorzystaniem zaawansowanych technik analitycznych. Jest to dla mnie nowy, interdyscyplinarny obszar badawczy, który integruje chemię analityczną z kwestiami istotnymi dla zdrowia publicznego. Tematyka ta stanowi cenne uzupełnienie mojego dotychczasowego

dorobku naukowego, otwierając nowe kierunki rozwoju badań. W ramach tej współpracy dwie publikacje naukowe są obecnie w trakcie recenzji w czasopismach naukowych, a trzecia znajduje się w fazie przygotowawczej do złożenia.

7.3. Kierowanie projektami i udział w projektach badawczych

Dotychczas uczestniczyłam w realizacji dwóch krajowych projektów badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki, zarówno w roli kierownika, jak i wykonawcy:

Projekt badawczy MINIATURA 6

Tytuł: *Wpływ położenia grupy sulfonowej ($-SO_3H$) w strukturze wysoko usieciowanych polimerów organicznych na ich aktywność katalityczną w reakcjach estryfikacji*

Nr rejestracyjny: 2022/06/X/ST5/00222

Okres realizacji: 8.07.2022 – 7.01.2024

Kwota finansowania: 48 840 zł

Funkcja: Kierownik i główny wykonawca

Status: Projekt zrealizowany

Rezultaty: Publikacje naukowe [H3,H4,H5]

Projekt badawczy OPUS 15

Tytuł: *Wielofunkcyjne katalizatory do otrzymywania kwasów karboksylowych z odnawialnych źródeł*

Nr rejestracyjny: 2018/29/B/ST5/00137

Okres realizacji: 1.01.2019 – 1.09.2023

Kwota finansowania: 1 904 400 zł

Funkcja: Wykonawca (kierownik projektu: prof. dr hab. Maria Ziółek)

Status: Projekt zrealizowany

Rezultaty (z moim udziałem): Publikacje naukowe [P5,P6] (zgodnie z Załącznikiem 4)

7.4. Nagrody wynikające z działań naukowych

- Zespołowa Nagroda Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (III stopnia) za osiągnięcia naukowe (2017/2018);
- Laureatka w Konkursie „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” (ID-UB), 4-krotnie (2021, 2024); Wyróżnienie za publikowanie w prestiżowych czasopismach naukowych umieszczonych w 90-99 percentylu na liście Scopus;
- Nominacja Dziekana Wydziału Chemii UAM do Zespołowej Nagrody Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (I stopnia) za osiągnięcia organizacyjne (wniosek w trakcie rozpatrywania).

7.5. Plany na przyszłość

W nadchodzących latach moje badania będą koncentrować się na projektowaniu, syntezie oraz kompleksowej charakterystyce funkcjonalizowanych materiałów porowatych przeznaczonych do adsorpcji zanieczyszczeń w wodzie. W oparciu o dotychczasowe doświadczenie planuję rozwijać tematykę funkcjonalizowanych materiałów zawierających więcej niż jedną grupę funkcyjną. Uważam, że obecność

różnych grup funkcyjnych może umożliwić oddziaływanie z zanieczyszczeniami w wyniku różnorodnych oddziaływań chemicznych i fizycznych, co może istotnie zwiększyć zarówno efektywność, jak i selektywność adsorpcji. W tym celu zamierzam kontynuować badania nad porowatymi polimerami z grupy HCP, a także rozszerzyć zakres prac o nowe klasy materiałów, takie jak szkielety metalo-organiczne (MOF, ang. *Metal-Organic Framework*) oraz kowalencyjne szkielety organiczne (COF, ang. *Covalent Organic Framework*). Dodatkowo, planuję rozwój hybrydowych adsorbentów organiczno-nieorganicznych. W mojej ocenie połączenie cech materiałów organicznych, takich jak łatwość funkcjonalizacji czy strukturalna różnorodność, z właściwościami materiałów nieorganicznych, takich jak wysoka stabilność chemiczna i termiczna, może umożliwić opracowanie adsorbentów o unikalnych i pożądanых właściwościach.

Obrane przeze mnie kierunki badań, które chce rozwijać odpowiadają na aktualne kierunki polityki środowiskowej Unii Europejskiej. Nowelizacja dyrektywy w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych zakłada wdrożenie obowiązkowego czwartego stopnia oczyszczania ścieków w dużych aglomeracjach, a także rozszerzenie listy substancji monitorowanych i usuwanych. Z tego powodu rośnie znaczenie rozwoju zaawansowanych materiałów do selektywnej adsorpcji mikrozanieczyszczeń. W świetle tych zmian, które mają zostać wprowadzone etapowo do 2045 roku, uważam, że istotnym wyzwaniem jest i będzie opracowywanie materiałów o wysokiej skuteczności, stabilności oraz możliwości regeneracji, zdolnych do działania w warunkach rzeczywistych. Moje przyszłe badania będą wpisywać się w ten nurt, dostarczając potencjalnych rozwiązań materiałowych dla przyszłych technologii oczyszczania wody. Istotnym aspektem planowanych badań będzie również weryfikacja skuteczności opracowanych materiałów w układach przepływowych, odzwierciedlających warunki środowiskowe. Pomiarы prowadzone w trybie dynamicznym (kolumnowym ze stałym złożem) umożliwią ocenę przydatności materiałów na poziomie aplikacyjnym i ich dalszą optymalizację pod kątem wdrożenia w technologiach czwartego stopnia oczyszczania ścieków.

Plany badawcze są ambitne, ponieważ będą wymagały ode mnie poszerzenia warsztatu zarówno w zakresie inżynierii materiałowej, jak i zaawansowanej analityki środowiskowej. Niemniej jednak, jestem przekonana, że interdyscyplinarne podejście do badań może przyczynić się do powstania nowatorskich materiałów do usuwania zanieczyszczeń z wody, stanowiących odpowiedź na aktualne potrzeby społeczne i środowiskowe.

8. Bibliografia

- [H1] J. Wolska, J. Walkowiak-Kulikowska, On the sulfonation of fluorinated aromatic polymers: Synthesis, characterization and effect of fluorinated side groups on sulfonation degree, *Eur. Polym. J.* 129 (2020) 109635.
- [H2] J. Wolska, K. Stawicka, J. Walkowiak-Kulikowska, Sulfonic-acid-functionalized polymers based on fluorinated methylstyrenes and styrene as promising heterogeneous catalysts for esterification, *Mater. Chem. Phys.* 273 (2021) 125132.
- [H3] J. Wolska, M. Muńko, H. EL Siblani, I. Telegeiev, M. Frankowski, A. Szwajca, J. Walkowiak-Kulikowska, M. El-Roz, L. Wolski, The influence of cross-linking density on the efficiency of post-synthetic sulfonation of hyper-cross-linked polymers and their adsorption capacity for antibiotic pollutants, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 110429.
- [H4] J. Wolska, L. Wolski, Insight into the factors affecting the reactivity of sulfonic acid species anchored on hyper-cross-linked polymers in esterification, *Arab. J. Chem.* 17 (2024) 105600.

- [H5] J. Wolska, M. Frankowski, J. Jencyk, L. Wolski, Highly sulfonated hyper-cross-linked polymers as promising adsorbents for efficient and selective removal of ciprofloxacin from water, *Sep. Purif. Technol.* 343 (2024) 127147.
- [H6] J. Wolska, J. Jencyk, M. Zieliński, J. Walkowiak-Kulikowska, A. Ziola-Frankowska, L. Wolski, Bifunctional adsorbents based on hyper-cross-linked polymers containing carbonyl and amine species for the efficient removal of diclofenac from water in a broad pH range, *Environ. Res.* 268 (2025) 120791.
- [H7] J. Wolska, A. Ziola-Frankowska, J. Jencyk, A. Zaleta, K. Sobańska, P. Pietrzyk, Development of adsorbents based on phosphate-containing hyper-cross-linked polymers for selective removal of tetracycline from water: Unveiling the role of phosphate groups in adsorption, *Sep. Purif. Technol.* 367 (2025) 132846.
- [P2] R. Srivastava, J. Wolska, J. Walkowiak-Kulikowska, H. Koroniak, Y. Sun, Fluorinated bis-GMA as potential monomers for dental restorative composite materials, *Eur. Polym. J.* 90 (2017) 334.
- [P5] A. Walkowiak, J. Wolska, A. Wojtaszek-Gurdak, I. Sobczak, L. Wolski, M. Ziolek, Modification of gold zeolitic supports for catalytic oxidation of glucose to gluconic acid, *Materials* 14 (2021) 5250.
- [P6] J. Wolska, A. Walkowiak, I. Sobczak, L. Wolski, M. Ziolek, Gold-containing Beta zeolite in base-free glucose oxidation – The role of Au deposition procedure and zeolite dopants, *Catal. Today* 382 (2021) 48.
- [1] J. Kang, X. Yang, Q. Hu, Z. Cai, L.-M. Liu, L. Guo, Recent progress of amorphous nanomaterials, *Chem. Rev.* 123 (2023) 8859–8941. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00229>.
- [2] J. Lee, S. Mahendra, P.J.J. Alvarez, Nanomaterials in the construction industry: A review of their applications and environmental health and safety considerations, *ACS Nano.* 4 (2010) 3580–3590. <https://doi.org/10.1021/nn100866w>.
- [3] A. Aghababai Beni, H. Jabbari, Nanomaterials for environmental applications, *Results Eng.* 15 (2022) 100467. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100467>.
- [4] C.-H. Yu, U.M. Betrethem, N. Ali, A. Khan, F. Ali, S. Nawaz, M. Sajid, Y. Yang, T. Chen, M. Bilal, Design strategies, surface functionalization, and environmental remediation potentialities of polymer-functionalized nanocomposites, *Chemosphere* 306 (2022) 135656. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135656>.
- [5] G. Fadillah, O.A. Saputra, T.A. Saleh, Trends in polymers functionalized nanostructures for analysis of environmental pollutants, *Trends Environ. Anal. Chem.* 26 (2020) e00084. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00084>.
- [6] O. Hubert, N. Todorovic, L.M. Rojas González, E. Costagliola, A. Blocher, A. Mautner, R.T. Woodward, A. Bismarck, Sulfonated hypercrosslinked polymer enhanced structural composite supercapacitors, *Compos. Sci. Technol.* 242 (2023) 110152. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2023.110152>.
- [7] A. Giri, S. Biswas, M.W. Hussain, T.K. Dutta, A. Patra, Nanostructured Hypercrosslinked Porous Organic Polymers: Morphological Evolution and Rapid Separation of Polar Organic Micropollutants, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 14 (2022) 7369–7381. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c24393>.
- [8] R. Castaldo, R. Avolio, M. Cocca, M.E. Errico, M. Avella, G. Gentile, Amino-functionalized hyper-crosslinked resins for enhanced adsorption of carbon dioxide and polar dyes, *Chem. Eng. J.* 418 (2021) 129463. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129463>.
- [9] J. Wolska, J. Walkowiak-Kulikowska, A. Sz wajca, H. Koroniak, B. Ameduri, B. Améduri, Aromatic fluorocopolymers based on a-(difluoromethyl)styrene and styrene: synthesis, characterization, and thermal and surface properties, *RSC Adv.* 8 (2018) 41836–41849. <https://doi.org/10.1039/C8RA09340G>.
- [10] J. Hu, S. Yang, X. Wang, D. Zhang, B. Tan, High pore volume hyper-cross-linked polymers via mixed-solvent knitting: A route to superior hierarchical porosity for methane storage and delivery, *Macromolecules* 57 (2024) 5507–5519. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c00503>.
- [11] P. Puthiaraj, Y.-R. Lee, W.-S. Ahn, Microporous amine-functionalized aromatic polymers and their carbonized products for CO₂ adsorption, *Chem. Eng. J.* 319 (2017) 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.001>.
- [12] K. Liu, M. Fu, X. Ma, P. Zhang, S. Zong, W. Zhao, One-pot synthesis of carboxyl-functionalized hyper-cross-linked microporous polymer based on the dual-purpose reagent strategy for the efficient removal of methylene blue from water, *ACS Appl. Polym. Mater.* 5 (2023) 9807–9816. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c01529>.
- [13] F. Zhang, P. Cui, L. Zhu, M. Hua, Y. Huang, Y. Chao, P. Wu, Z. Qiu, W. Zhu, Construction of hydrophilic

- hydroxyl-rich porous organic polymers for efficient removal of heavy metal ions, *Inorg. Chem. Commun.* 153 (2023) 110821. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110821>.
- [14] Y. He, T. Xu, J. Hu, C. Peng, Q. Yang, H. Wang, H. Liu, Amine functionalized 3D porous organic polymer as an effective adsorbent for removing organic dyes and solvents, *RSC Adv.* 7 (2017) 30500–30505. <https://doi.org/10.1039/C7RA04649A>.
- [15] Y. He, Q. Liu, J. Hu, C. Zhao, C. Peng, Q. Yang, H. Wang, H. Liu, Efficient removal of Pb(II) by amine functionalized porous organic polymer through post-synthetic modification, *Sep. Purif. Technol.* 180 (2017) 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.026>.
- [16] J. Walkowiak-Kulikowska, A. Sz wajca, F. Boschet, V. Gouverneur, B. Ameduri, Iodine transfer copolymerization of fluorinated α -methylstyrenes with styrene using 1-iodoperfluorohexane as the chain transfer agent, *Macromolecules.* 47 (2014) 8634–8644. <https://doi.org/10.1021/ma501828w>.
- [17] Z. Khan, F. Javed, Z. Shamair, A. Hafeez, T. Fazal, A. Aslam, W.B. Zimmerman, F. Rehman, Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters, *J. Ind. Eng. Chem.* 103 (2021) 80–101. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.07.018>.
- [18] <https://www.futuremarketinsights.com/reports/esters-market>.
- [19] H. Kim, S. Yang, D.H. Kim, One-pot conversion of alginic acid into furfural using Amberlyst-15 as a solid acid catalyst in γ -butyrolactone/water co-solvent system, *Environ. Res.* 187 (2020) 109667. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109667>.
- [20] V.K.S. Pappu, V. Kanyi, A. Santhanakrishnan, C.T. Lira, D.J. Miller, Butyric acid esterification kinetics over Amberlyst solid acid catalysts: The effect of alcohol carbon chain length, *Bioresour. Technol.* 130 (2013) 793–797. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.087>.
- [21] J. Zhang, K. Dong, W. Luo, H. Guan, Catalytic upgrading of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural using SO_3H functionalized hyper-cross-linked polymer based carbonaceous materials, *Fuel.* 234 (2018) 664–673. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.060>.
- [22] S. Bhunia, B. Banerjee, A. Bhaumik, A new hypercrosslinked supermicroporous polymer, with scope for sulfonation, and its catalytic potential for the efficient synthesis of biodiesel at room temperature, *Chem. Commun.* 51 (2015) 5020–5023. <https://doi.org/10.1039/C4CC09872B>.
- [23] S.K. Kundu, A. Bhaumik, Pyrene-based porous organic polymers as efficient catalytic support for the synthesis of biodiesels at room temperature, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 1715–1723. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00238>.
- [24] S. Fajal, S. Dutta, S.K. Ghosh, Porous organic polymers (POPs) for environmental remediation, *Mater. Horizons.* 10 (2023) 4083–4138. <https://doi.org/10.1039/D3MH00672G>.
- [25] J.L. Wilkinson et al., Pharmaceutical pollution of the world's rivers, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 119 (2022). <https://doi.org/10.1073/pnas.2113947119>.
- [26] Y. Yang, W. Song, H. Lin, W. Wang, L. Du, W. Xing, Antibiotics and antibiotic resistance genes in global lakes: A review and meta-analysis, *Environ. Int.* 116 (2018) 60–73. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.04.011>.
- [27] R. Singh, A.P. Singh, S. Kumar, B.S. Giri, K.-H. Kim, Antibiotic resistance in major rivers in the world: A systematic review on occurrence, emergence, and management strategies, *J. Clean. Prod.* 234 (2019) 1484–1505. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.243>.
- [28] P. Grenni, Antimicrobial resistance in rivers: A review of the genes detected and new challenges, *Environ. Toxicol. Chem.* 41 (2022) 687–714. <https://doi.org/10.1002/etc.5289>.
- [29] W. Li, L. Gao, Y. Shi, J. Liu, Y. Cai, Occurrence, distribution and risks of antibiotics in urban surface water in Beijing, China, *Environ. Sci. Process. Impacts.* 17 (2015) 1611–1619. <https://doi.org/10.1039/C5EM00216H>.
- [30] P.K. Thai, L.X. Ky, V.N. Binh, P.H. Nhung, P.T. Nhan, N.Q. Hieu, N.T.T. Dang, N.K.B. Tam, N.T.K. Anh, Occurrence of antibiotic residues and antibiotic-resistant bacteria in effluents of pharmaceutical manufacturers and other sources around Hanoi, Vietnam, *Sci. Total Environ.* 645 (2018) 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.126>.
- [31] A. Hartmann, A.C. Alder, T. Koller, R.M. Widmer, Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater, *Environ. Toxicol. Chem.* 17 (1998) 377–382. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170305>.

- [32] N. Carmosini, L.S. Lee, Ciprofloxacin sorption by dissolved organic carbon from reference and bio-waste materials, *Chemosphere* 77 (2009) 813–820. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.003>.
- [33] D.G.J. Larsson, C. de Pedro, N. Paxeus, Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 751–755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008>.
- [34] WHO, Global antimicrobial resistance and use surveillance system (GLASS) report, 2021. <http://www.who.int/glass/resources/publications/early-implementation-report-2020/en/>.
- [35] P. Izadi, P. Izadi, R. Salem, S.A. Papry, S. Magdouli, R. Pulicharla, S.K. Brar, Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the environment: Where were we and how far we have come?, *Environ. Pollut.* 267 (2020) 115370. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115370>.
- [36] C. Bosch-Orea, C.R. Kleemann, C.T.P. Deolindo, L. Molognoni, A. Dallegrave, H. Daguer, A.C. de Oliveira Costa, R.B. Hoff, Integrated analysis of marine biotoxins and contaminants of emerging concern in bivalve mollusks from Santa Catarina, Brazil, *Sci. Total Environ.* 905 (2023) 167254. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167254>.
- [37] P. Sathishkumar, R.A.A. Meena, T. Palanisami, V. Ashokkumar, T. Palvannan, F.L. Gu, Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review, *Sci. Total Environ.* 698 (2020) 134057. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134057>.
- [38] H. Mkaddem, E. Rosales, M. Pazos, H. Ben Amor, M.A. Sanromán, J. Meijide, Anti-inflammatory drug diclofenac removal by a synthesized MgAl layered double hydroxide, *J. Mol. Liq.* 359 (2022) 119207. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119207>.
- [39] Y. Vieira, H.A. Pereira, J. Leichtweis, C.M. Mistura, E.L. Foletto, L.F.S. Oliveira, G.L. Dotto, Effective treatment of hospital wastewater with high-concentration diclofenac and ibuprofen using a promising technology based on degradation reaction catalyzed by Fe0 under microwave irradiation, *Sci. Total Environ.* 783 (2021) 146991. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146991>.
- [40] S. Yang, Z. Zhong, J. Hu, X. Wang, B. Tan, Dibromomethane knitted highly porous hyper-cross-linked polymers for efficient high-pressure methane storage, *Adv. Mater.* 36 (2024). <https://doi.org/10.1002/adma.202307579>.
- [41] W. Song, Y. Zhang, C.H. Tran, H.K. Choi, D.-G. Yu, I. Kim, Porous organic polymers with defined morphologies: Synthesis, assembly, and emerging applications, *Prog. Polym. Sci.* 142 (2023) 101691. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2023.101691>.
- [42] J. Hu, S. Yang, X. Wang, D. Zhang, B. Tan, High pore volume hyper-cross-linked polymers via mixed-solvent knitting: A route to superior hierarchical porosity for methane storage and delivery, *Macromolecules* 57 (2024) 5507–5519. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c00503>.
- [43] A.M. James, S. Harding, T. Robshaw, N. Bramall, M.D. Ogden, R. Dawson, Selective environmental remediation of strontium and cesium using sulfonated hyper-cross-linked polymers (SHCPs), *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 22464–22473. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06295>.
- [44] Z. Luo, Fluorinated catalysts for the oxygen evolution reaction: a comprehensive review of synthesis, structure, and performance, *J. Mater. Chem. A*. 13 (2025) 2537–2573. <https://doi.org/10.1039/D4TA06767C>.
- [45] J. Walkowiak-Kulikowska, A. Szwejca, V. Gouverneur, B. Ameduri, Synthesis, characterization, and thermal and surface properties of co- and terpolymers based on fluorinated α -methylstyrenes and styrene, *Polym. Chem.* 8 (2017) 6558–6569. <https://doi.org/10.1039/c7py01529a>.
- [46] A. Munyentwali, C. Li, H. Li, Q. Yang, Synthesis of sulfonated porous organic polymers with a hydrophobic core for efficient acidic catalysis in organic transformations, *Chem. - An Asian J.* 16 (2021) 2041–2047. <https://doi.org/10.1002/asia.202100456>.
- [47] X. Zhang, Y. Zhao, Q. Yang, PS-SO₃H@phenylenesilica with yolk-double-shell nanostructures as efficient and stable solid acid catalysts, *J. Catal.* 320 (2014) 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.09.018>.
- [48] Z. Zeng, L. Cui, W. Xue, J. Chen, Y. Che, Recent Developments on the Mechanism and Kinetics of Esterification Reaction Promoted by Various Catalysts, in: *Chem. Kinet., InTech*, 2012, 255–282. <https://doi.org/10.5772/38106>.
- [49] Z. Zhu, J. Xie, M. Zhang, Q. Zhou, F. Liu, Insight into the adsorption of PPCPs by porous adsorbents: Effect of the properties of adsorbents and adsorbates, *Environ. Pollut.* 214 (2016) 524–531.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.070>.

[50] R. Allgayer, N. Yousefi, N. Tufenkji, Graphene oxide sponge as adsorbent for organic contaminants: comparison with granular activated carbon and influence of water chemistry, *Environ. Sci. Nano.* 7 (2020) 2669–2680. <https://doi.org/10.1039/d0en00193g>.

[51] V.C. Ramos, W. Han, K.L. Yeung, Functionalization of metal organic frameworks by [BMIM][CH₃COO] ionic liquid for toluene capture, *Environ. Res.* 215 (2022) 114341. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114341>.

[52] Y. Tian, Y. Wang, C. Wang, G. Zhu, L. Liu, F. Ma, H. Dong, W. Zhang, Highly efficient adsorbent for removing uranium (VI) from water based on a novel phosphate esterification hyper-cross-linked polymer, *J. Mol. Liq.* 386 (2023) 122431. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122431>.

[53] Y. He, W. Bao, Q. Du, X. Wu, X. Fu, D. Yuan, B. Na, F. Yu, S. Zhang, C. Peng, H. Liu, A novel phosphorylated hyper-crosslinked porous polymer for efficient uranium adsorption in water, *Sep. Purif. Technol.* 330 (2024) 125448. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125448>.

[54] C. Yue, R. Liu, YinghaoYu, Q. Wan, H. Wang, L. Liu, X. Zhang, Synthesis of novel phosphate-based hypercrosslinked polymers for efficient uranium extraction from radioactive wastewater, *J. Water Process Eng.* 53 (2023) 103582. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103582>.

[55] S. Ravi, Y. Choi, J.K. Choe, Novel phenyl-phosphate-based porous organic polymers for removal of pharmaceutical contaminants in water, *Chem. Eng. J.* 379 (2020) 122290. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122290>.

[56] L. Pereira, M. A. Pardal, Introductory Chapter: General Overview on Oceanography, in: *Oceanogr. - Relationships Ocean. with Cont. Their Biodivers. Atmos.*, IntechOpen, 2024. <https://doi.org/10.5772/intechopen.113821>.

[57] P. Jorayev, I. Tashov, V. Rozyyev, T.S. Nguyen, N.A. Dogan, C.T. Yavuz, Covalent amine tethering on ketone modified porous organic polymers for enhanced CO₂ capture, *ChemSusChem.* 13 (2020) 6433–6441. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002190>.

.....
(podpis wnioskodawcy)