

Streszczenie rozprawy doktorskiej

„Metody komputerowego projektowania modyfikowanych powierzchniowo nanocząstek tlenków metali o właściwościach fotokatalitycznych”

Alicja Mikołajczyk

Wynikiem dynamicznego rozwoju cywilizacji jest nieustanny wzrost zanieczyszczenia środowiska związany z emisją CO₂ do atmosfery oraz przedostawaniem się niebezpiecznych substancji chemicznych do wody, gleby i powietrza. Biorąc pod uwagę dążenie do zrównoważonego rozwoju, obecną sytuację gospodarczą, stan środowiska naturalnego, a także perspektywę wyczerpania zasobów paliw kopalnianych, istnieje pilna potrzeba opracowania efektywnych i tanich metod degradacji zanieczyszczeń środowiska, z zastosowaniem odnawialnych źródeł energii, w postaci promieniowania słonecznego.

Zakłada się, że potencjał aplikacyjny umożliwiający rozwiązanie powyższych problemów posiada fotokataliza heterogeniczna w obecności nanocząstek półprzewodników (cząstek materii o rozmiarze w zakresie od 1 do 100 nm) i promieniowania słonecznego. Przyjmuje się, że podniesienie efektywności procesów katalitycznych w obecności promieniowania z zakresu widzialnego jest możliwe poprzez modyfikację powierzchniową struktury „tradycyjnych” nanocząstek tlenków metali, MeOx (tzw. nanocząstek homogenicznych) nanocząstkami metali szlachetnych (Me_{mix}). Wynikiem modyfikacji powierzchniowych nanocząstek tlenków metali jest otrzymanie układów typu Me_{mix}@MeOx (tzw. nanocząstek heterogenicznych). Dotychczas nie opracowano jednak układu fotokatalitycznego stanowiącego przykład technologii przyjaznej środowisku, umożliwiającej całkowitą degradację zanieczyszczeń z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii (promieni słonecznych). Głównym problemem w projektowaniu nowych nanomateriałów o pożądanym z przemysłowego punktu widzenia właściwościach fotokatalitycznych jest brak systematycznej wiedzy na temat tego jak funkcjonalne połączenie dwóch lub więcej nanocząstek wpływa na zmianę aktywności fotokatalitycznej projektowanych układów. Ponadto liczba możliwych kombinacji nanocząstek o różnej strukturze i właściwościach, a także czasochłonna i kosztowna procedura eksperymentalna znacząco ogranicza przebadanie wszystkich potencjalnych kombinacji nanocząstek, zarówno pod kątem ich aktywności, jak i toksyczności.

W związku z powyższym, celem badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej było: (i) opracowanie metod komputerowych wspomagających proces projektowania modyfikowanych powierzchniowo nanocząstek tlenków metali wykazujących właściwości fotokatalityczne; (ii) zastosowanie opracowanej metodyki do usystematyzowania wiedzy w zakresie wpływu modyfikacji strukturalnych na zmianę aktywności fotokatalitycznej oraz toksyczności modyfikowanych nanocząstek tlenków metali.

Cele pracy osiągnęłam poprzez badania zrealizowane w ramach pięciu obszarów tematycznych, dotyczących:

- (i) wyboru rdzenia nanocząstki tlenku metalu (MeOx) do dalszych badań;
- (ii) opracowania metodyki budowy uproszczonych modeli molekularnych nanostruktur heterogenicznych – na przykładzie TiO₂ modyfikowanego powierzchniowo nanocząstkami monometalicznymi (Au);
- (iii) wdrożenia metod QSPR do modelowania aktywności fotokatalitycznej nanocząstek heterogenicznych – na przykładzie TiO₂ modyfikowanego powierzchniowo nanocząstkami bimetalicznymi (Au i Pd);
- (iv) opracowania metodyki obliczania tzw. deskryptorów addytywnych dla nanocząstek heterogenicznych – na przykładzie TiO₂ modyfikowanego powierzchniowo nanocząstkami trójmetalicznymi (Au, Ag i Pt);
- (v) wdrożenia metod QSAR oraz zastosowania addytywnych deskryptorów w ilościowym modelowaniu zależności pomiędzy strukturą a cytotoksycznością *in vitro* nanocząstek heterogenicznych – na przykładzie TiO₂ modyfikowanego powierzchniowo nanocząstkami Au, Ag i Pt.

Wymiernym rezultatem przeprowadzonych badań oraz dyskusji uzyskanych wyników było potwierdzenie słuszności przyjętych w pracy hipotez badawczych:

Po pierwsze wykazałam, że połączenie metod chemometrycznych oraz technik modelowania komputerowego umożliwia uzupełnienie braków wiedzy na temat ilościowej zależności pomiędzy strukturą chemiczną nanocząstek typu Me_{mix}@TiO₂ a ich aktywnością fotokatalityczną (%τ_{PhOH}) w zakresie promieniowania widzialnego (Nano-QSPR_{mix}) oraz cytotoksycznością *in vitro* względem komórek CHO-K1 (Nano-QSAR_{mix}).

Po drugie dowiodłam, że połączenie opracowanej metodyki obliczania addytywnych deskryptorów dla nanocząstek heterogenicznych oraz metod modelowania Nano-QSAR

umożliwia: (i) scharakteryzowanie struktury nanocząstek typu $\text{Me}_{\text{mix}}@ \text{TiO}_2$ oraz (ii) zdefiniowanie różnic w wywoływanym przez nie efekcie cytotoksycznym względem komórek jajnika chomika chińskiego (CHO-K1), Nano-QSAR_{mix}.

Po trzecie potwierdziłam użyteczność metod *in silico* w modelowaniu wybranych właściwości fizykochemicznych/cytotoksyczności *in vitro* nanocząstek heterogenicznych (na przykładzie sfunkcjonalizowanych nanostruktur typu $\text{Me}_{\text{mix}}@ \text{TiO}_2$).

Po czwarte dowiodłam, że sprzężenie wyników badań eksperymentalnych oraz metod chemii komputerowej umożliwia opracowanie inteligentnej strategii testowania (polegającej na połączeniu wyników badań eksperymentalnych oraz metod modelowania komputerowego) wspierającej wstępny proces projektowania nowych nanocząstek o potencjale aplikacyjnym w fotokatalizie heterogenicznej.

Wymiernym rezultatem badań zrealizowanych w ramach niniejszej rozprawy było zastosowanie metod *in silico* jako narzędzi wspierających proces projektowania nanocząstek tlenków metali o właściwościach fotokatalitycznych.

Opracowane modele (Nano-QSAR_{mix}/Nano-QSPR_{mix}) są pierwszymi z dotychczas opracowanych na świecie modelami opisującymi w sposób ilościowy zależność pomiędzy strukturą a aktywnością fotokatalityczną w świetle widzialnym oraz cytotoksycznością *in vitro* nanocząstek heterogenicznych typu $\text{Me}_{\text{mix}}@ \text{TiO}_2$.

Opracowana metodyka badań polegająca na zintegrowaniu metod chemii komputerowej oraz wyników badań eksperymentalnych stanowi pierwszy krok w kierunku opracowania inteligentnej strategii testowania (ang. *intelligent testing strategy*, ITS) umożliwiającej: zwiększenie efektywności procesu projektowania nowych układów fotokatalitycznych już na etapie planowania eksperymentu, przy jednoczesnej ocenie zagrożenia oraz eliminacji potencjalnie niebezpiecznych układów fotokatalitycznych już na etapie projektowania produktu (przed wprowadzeniem do obrotu).