

MATERIAŁY FUNKCJONALNE OPARTE NA MAGNETYCZNYCH NANOKAPSUŁKACH WĘGLOWYCH

FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON CARBON-
ENCAPSULATED IRON NANOPARTICLES

**Artur Kasprzak*, Magdalena Popławska, Mariola
Koszytkowska-Stawińska**

*Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
ul. Noakowskiego 3,
00-664 Warszawa, Polska
e-mail: akasprzak@ch.pw.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Budowa i właściwości fizykochemiczne magnetycznych nanokapsulek węglowych (MNKW)
2. Zastosowania magnetycznych nanokapsulek węglowych
 - 2.1. MNKW w roli magnetycznych nośników katalizatorów
 - 2.2. MNKW w roli magnetycznych adsorbentów
 - 2.3. MNKW w roli sond sensorów elektrochemicznych
 - 2.4. MNKW w roli nanoteranostyków

Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Artur Kasprzak ukończył studia inżynierskie (2015), magisterskie (2016) i doktoranckie (2020) w Katedrze Chemii Organicznej Wydziału Chemicznego PW pod opieką prof. Marioli Koszytkowskiej-Stawińskiej i dr Magdaleny Popławskiej. Odbył dwa staże zagraniczne w grupie prof. Hidehiro Sakurai w Osaka University (Japonia). Jego główne zainteresowania badawcze to modyfikacja i zastosowanie nanocząstek magnetycznych, dendrymerów oraz chemia zorganizowanych pochodnych ferrocenu. Jest laureatem prestiżowych nagród i stypendiów, w tym stypendium START, stypendium MNiSW dla wybitnych młodych naukowców oraz nagród PTChem za wyróżnioną pracę magisterską i wyróżnioną rozprawę doktorską.



<https://orcid.org/0000-0002-4895-1038>

Dr inż. Magdalena Popławska studiowała na Wydziale Chemicznym PW w latach 1973-78, doktorat obroniony w 1988 roku. W tym samym czasie pracowała w firmie NATALEX (1983-86) jako chemik-technolog. W latach 1992-94 i 1996 pracowała w University of Kentucky (KY, USA) jako *postdoc* pod kierunkiem prof. M. Meiera. Od 1987 roku do teraz związana z Wydziałem Chemicznym PW. Głównymi tematami badań była modyfikacja fullerenów a następnie funkcjonalizacja nanorurek i nanokapsułek węglowych.



<https://orcid.org/0000-0002-8229-4123>

Dr hab. inż. Mariola Koszytkowska-Stawińska, prof. uczelni ukończyła studia chemiczne na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w 1992 roku. Na tym samym wydziale uzyskała stopień doktora nauk chemicznych w roku 2001 i stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych w roku 2014. Jej zainteresowania naukowe są związane z chemią medyczną w zakresie syntezy nowych związków, szczególnie pochodnych zasad nukleinowych o aktywności przeciwwirusowej lub przeciwnowotworowej. Współpracuje z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi w zakresie charakteryzowania właściwości biologicznych nowych związków syntezowanych w jej zespole. Jest promotorem jednego doktoratu w zakresie nauk chemicznych. Obecnie we współpracy z prof. dr hab. Anną Nowicką (Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii) oraz prof. dr hab. Marią Jolantą Rędownicz (Instytut Biologii Doświadczalnej im. Marcelego Nenckiego Polskiej Akademii Nauk) opiekuje się dwojgiem doktorantów w ramach programu TRI-BIO-CHEM.



<https://orcid.org/0000-0002-7545-5937>

ABSTRACT

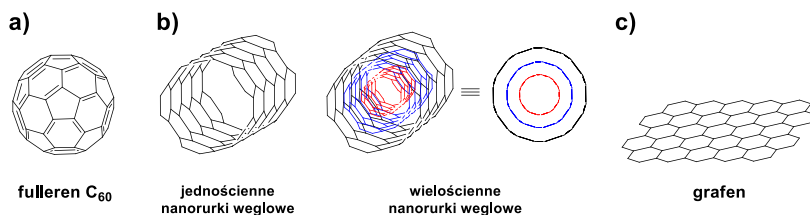
The chemistry of carbon nanomaterials attracts continuous attention of scientists because of their promising properties and applications. Carbon-encapsulated iron nanoparticles (CEINs) are subgroup of carbon nanomaterials. CEINs are the core-shell nanostructures including the metallic phase permanently encapsulated in a tight carbon coating. The carbon shell protects CEINs against oxidation of metal into a corresponding oxide, as well as prevents them from spontaneous aggregation. It has been documented that the magnetic properties of CEINs are superior in comparison with the respective materials comprising metal oxides. Additionally, the presence of the carbon shell enables surface functionalization of CEINs by means of various synthetic routes, both covalent and non-covalent ones. Chemical functionalization enables tuning the materials' properties and applications, for example toward introducing catalytically active sites or improving colloidal stability. One may conclude that CEINs combine physicochemical properties of graphene and iron nanoparticle. Therefore, this is prospective material for many applications. In this article, we discuss the properties, chemistry and selected applications of CEINs.

Keywords: nanomateriały węglowe, magnetyczne nanokapsułki węglowe, nanomedycyna, elektrochemia, kataliza heterogeniczna, adsorpcja

Słowa kluczowe: carbon nanomaterials, carbon-encapsulated iron nanoparticles, nanomedicine, electrochemistry, heterogeneous catalysis, adsorption

WPROWADZENIE

Nanomateriały węglowe to grupa nanostruktur o różnych kształtach i rozmiarach, począwszy od sferycznych fullerenów¹ (**Rys. 1a**), poprzez tubularne nanorurki węglowe (**Rys. 1b**), aż po grafen o budowie płaskiej (**Rys. 1c**). O istotnym znaczeniu tej klasy materiałów w rozwoju nauki i techniki świadczy fakt, iż ich odkrywcy zostali docenieni przez Komitet Noblowski. KROTO, Smalley i Curl otrzymali nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za odkrycie fullerenów (1996 rok) a Novoselov i Geim otrzymali nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki za badania grafenu (2010 rok). Pomimo pewnych różnic we właściwościach fizykochemicznych, nanomateriały węglowe posiadają wiele cech wspólnych. Wykazują przewodność elektryczną i termiczną lub dobre właściwości mechaniczne, w tym wytrzymałość na rozciąganie.[1] Na przestrzeni lat dokonywano istotnych postępów w dziedzinie chemii i zastosowań materiałów węglowych. Można wyróżnić próby ich aplikacji w elektronice[2], medycynie[3], technologiach adsorpcyjnych[4] lub konstrukcji sensorów elektrochemicznych[4],[5]. Opisano zastosowania nanomateriałów węglowych w roli adsorbentów związków aromatycznych lub w roli nośników leków zawierających szkielety aromatyczne (na przykład doksorubicyny). Obserwowane właściwości zostały wyjaśnione obecnością wielu pierścieni aromatycznych na powierzchni nanomateriałów węglowych. Zasugerowano, że adsorpcja związków aromatycznych na powierzchni nanomateriału węglowego jest możliwa dzięki występowaniu oddziaływań niekwalencyjnych typu π - π^2 pomiędzy tym materiałem i adsorbentem.



Rysunek 1. Schematyczna budowa (a) fullerenu C₆₀, (b) nanorurek węglowych, (c) grafenu

Figure 1. Representative structure of (a) fullerene C₆₀, (b) carbon nanotubes, (c) graphene

¹ Nazwy „fulleren” użyto w ślad za najnowszymi zaleceniami dotyczącymi nomenklatury związków organicznych, literatura: *Nomenklatura Związków Organicznych, Rekomendacje IUPAC i Nazwy Preferowane*, 2013, przygotowanie do publikacji: B. Szechner, źródło: http://cryst.p.lodz.pl/KTCh/data/uploads/NZO-2013_v05_16-04-2015.pdf (strony 303–316) (tytuł oryginału: *Nomenclature of Organic Chemistry. IUPAC Recommendations and Preferred Names*, 2013, prepared for publication by: H. A. Favre, W. H. Powell. ISBN 978-0-85404-182-4)

² Ang. π - π stacking.

Metody umożliwiające wprowadzenie różnych ugrupowań chemicznych na powierzchnię nanomateriałów węglowych zostały podsumowane w wielu artykułach przeglądowych w prestiżowych czasopismach naukowych o zasięgu światowym.[1b-c],[6]-[8] Z punktu widzenia chemii organicznej, nanomateriały węglowe ulegają reakcjom typowym dla alkenów, to jest reakcjom cykloaddycji (na przykład reakcja Dielsa–Aldera)[6] lub addycji rodników (na przykład reakcje z udziałem rodników arylowych generowanych z soli diazoniowych)[7]. Podatność materiałów węglowych na funkcjonalizację jest zróżnicowana. Jednym z czynników wpływających na reaktywność materiałów węglowych jest obecność krzywizn w ich budowie.[1] I tak, względna reaktywność fullerenów (największe naprężenie wiązań, molekula sferyczna) jest większa niż reaktywność nanorurek węglowych (kształt tubularny) i większa od reaktywności grafenu (budowa płaska). W związku ze sferycznym kształtem fullerenów, ich wiązania podwójne C=C różnią się długością, a w konsekwencji różnią się reaktywnością. Wiązanie podwójne C=C w sferze fullerenu C₆₀ (wspólne dla pierścienia pięcio- i sześciocłonowego) jest nieco dłuższe (1,404 Å) od wiązania C=C w alkenach (1,340 Å). W nanorurkach węglowych największą reaktywnością charakteryzują się obszary zlokalizowane na ich końcach. Wynika to z faktu, iż zakończenia nanorurek przypominają fragment fullerenu. Opisano również procesy z udziałem warstwy horyzontalnej nanorurek węglowych, która jednak charakteryzuje się mniejszą krzywizną niż ich zakończenia. O reaktywności grafenu i jego pochodnych (na przykład tlenku grafenu) decyduje natomiast obecność defektów³ w strukturze i obecność tlenowych grup funkcyjnych.

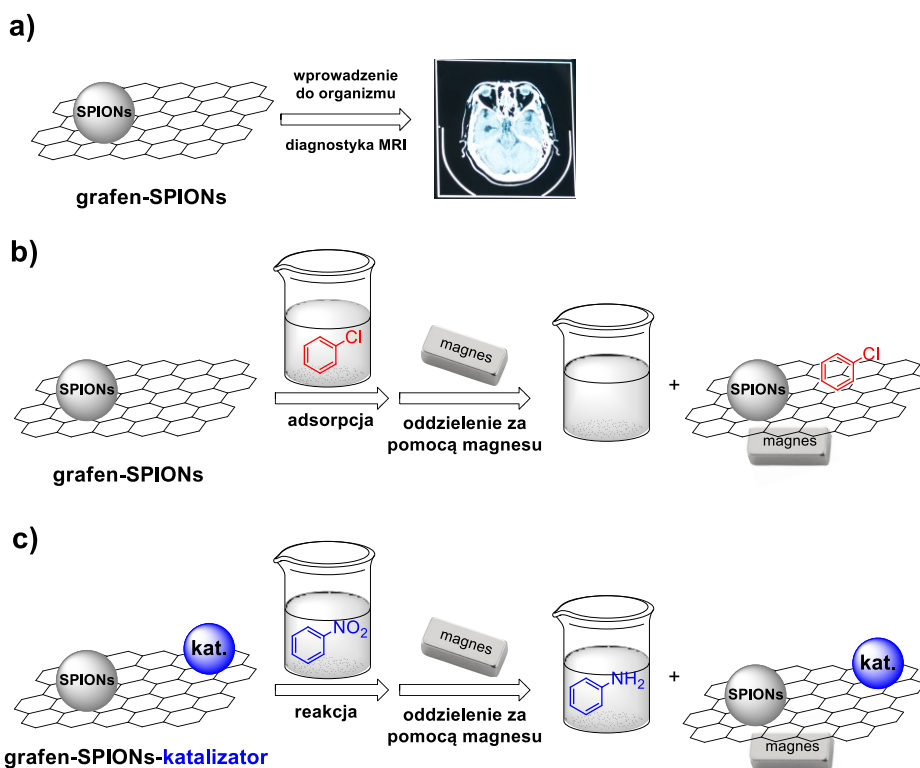
Nadawanie nanostrukturom węglowym nowych cech, w szczególności właściwości magnetycznych, jest powszechnym trendem w chemii materiałowej. Przykłady materiałów węglowych o właściwościach magnetycznych to fullereny endohedralne, materiały węglowe zawierające na powierzchni tlenki metali oraz magnetyczne nanokapsułki węglowe.

Pierwszą ścieżką koncepcyjną było opracowanie fullerenów endohedralnych, w których atom metalu lub niemetalu jest trwale ulokowany we wnętrzu sfery.[1b],[9] Można uznać, że fullereny endohedralne w największym stopniu zastosowano w diagnostyce medycznej i w technikach magazynowania wodoru.[10],[11] W diagnostyce medycznej wykorzystano fullereny endohedralne typu Gd@C₆₀ będące alternatywą dla powszechnie używanych środków kontrastowych bazujących na toksycznych kompleksach gadolinu, na przykład preparat Magnevist®. Zastosowanie fullerenów endohedralnych typu H₂@C₆₀ jest natomiast istotnym zagadnieniem w opracowywaniu nowych źródeł energii, m.in. w celu rozwoju nowych ogniw.

Obecnie, otrzymywanie nanostruktur węglowych zawierających na powierzchni tlenki metali, w tym nanocząstki tlenku żelaza(III) o właściwościach superparamagnety-

³ Defekty w strukturze grafenu wynikają z obecności atomów węgla, które nie posiadają hybrydyzacji *sp*². [[6]-[8]]

cznych (SPIONs⁴), jest jedną z najintensywniej rozwijanych koncepcji badawczych.[12] Tego typu materiały charakteryzują się korzystnymi właściwościami. Ich potencjalne zastosowania są przedstawione na **Rys. 2**. Obecność SPIONs umożliwia użycie materiału węglowego w roli środka kontrastowego w obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego (MRI⁵) (**Rys. 2a**).[13] Materiały węglowe zawierające SPIONs można też wykorzystać w roli magnetycznych adsorbentów (**Rys. 2b**), ponieważ łatwo je oddzielić od supernatantu poprzez zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego.[14] Inną koncepcją jest użycie tych materiałów w roli magnetycznych katalizatorów lub nośników katalizatorów (**Rys. 2c**), które można łatwo usunąć ze środowiska reakcji przez zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego podobnie jak wcześniej wspomniane magnetyczne adsorbenty.[15]



Rysunek 2. Graficzne przedstawienie koncepcji zastosowań materiałów węglowych zawierających SPIONs w roli: (a) środka kontrastowego w diagnostyce MRI, (b) magnetycznego adsorbentu, (c) magnetycznego nośnika katalizatora

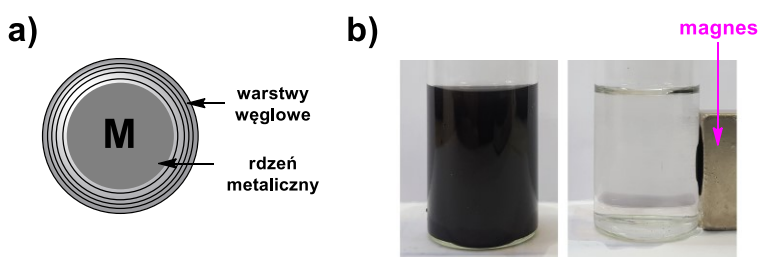
Figure 2. Graphical representation of the concept of using carbon materials comprising SPIONs as (a) MRI contrast agents, (b) magnetic adsorbents, (c) magnetic nanoplatforms of a catalyst

⁴ Ang. *superparamagnetic iron oxide nanoparticles*.

⁵ Ang. *magnetic resonance imaging*.

1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE MNKW

Magnetyczne nanokapsułki węglowe (MNKW) są unikalną klasą nanomateriałów węglowych o właściwościach magnetycznych. Od 15 lat MNKW stanowią obiekt zainteresowania wielu środowisk naukowych. Materiał ten składa się z fazy metalicznej otoczonej warstwą węglową (**Rys. 3**). Rolą szczelnej otoczki węglowej jest ochrona magnetycznego nano-rdzenia przed niekorzystnym, korozyjnym wpływem środowiska.[16] Dodatkowo, otoczka węglowa ogranicza spontaniczną agregację nanocząstek metalu. Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania MNKW jest metoda plazmowa zwana łukiem węglowym.[17] W metodzie tej układ składający się z dwóch elektrod grafitowych⁶ poddaje się działaniu plazmy pod ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego lub w mieszaninie wodoru i gazu obojętnego. W wyniku tego procesu, metal zostaje trwale zamknięty w otoczce węglowej. Średnica otrzymanych hybrydowych nanocząstek wynosi maksymalnie 100 nm. Zostały opisane przykłady otrzymywania MNKW, w których rdzeń jest złożony z jednego metalu (na przykład żelaza[17c], niklu[18], kobaltu[19]) lub kilku metali[20]. Obawiano się, że enkapsulacja metalu w otoczce węglowej może zmniejszyć jego właściwości magnetyczne. Potwierdzono jednak, że wartości magnetyzacji MNKW mieszczą się w zakresie 120–150 emu·g⁻¹ i znacząco przewyższają wartości magnetyzacji tlenków metali (30–50 emu·g⁻¹).[21],[22] Fakt ten jest bardzo istotny z punktu widzenia potencjalnych zastosowań MNKW. Użycie materiału charakteryzującego się korzystnymi parametrami magnetycznymi pozwala na zastosowanie MNKW w takich obszarach techniki jak nanomedycyna, chemia środowiskowa lub nanokataliza.



Rysunek 1. (a) Schematyczna budowa MNKW, (b) działanie zewnętrznego pola magnetycznego (magnesu neodymowego) na dyspersję MNKW w etanolu (100 µg·mL⁻¹)

Figure 1. (a) Representative structure of carbon-encapsulated metal nanoparticles (CEMNs), (b) response of the CEMNs dispersion in ethanol (100 µg·mL⁻¹) upon using a magnetic field (neodymium magnet)

⁶ Skład elektrod jest zależny od docelowego rdzenia nanokapsulek.

2. ZASTOSOWANIA MAGNETYCZNYCH NANOKAPSULEK WĘGLOWYCH

2.1. MNKW W ROLI MAGNETYCZNYCH NOŚNIKÓW KATALIZATORÓW

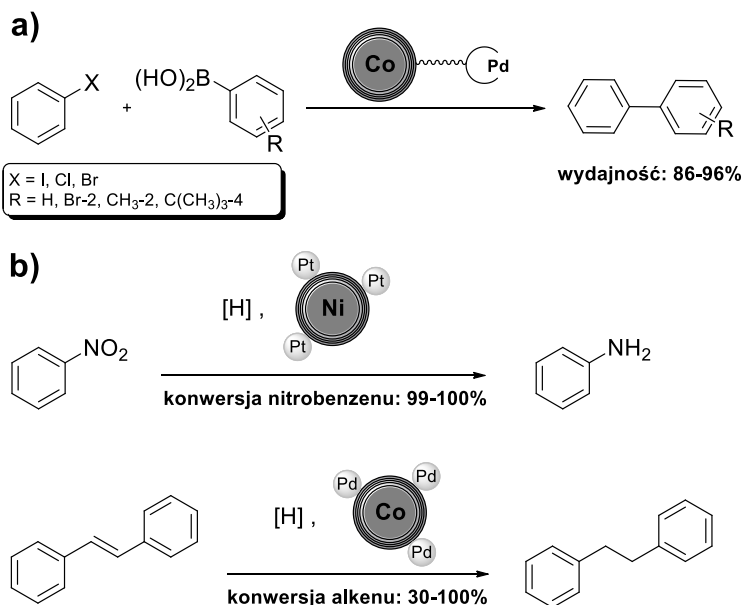
MNKW mogą spełniać rolę nośnika katalizatora. MNKW można przyrównać do węgla aktywnego będącego szeroko stosowanym nośnikiem katalizatora palladowego (Pd/C). Użycie katalizatora w postaci Pd/C jest jednak niewygodne, ponieważ wiąże się z pracochłonnym i materiałochłonnym procesem oddzielenia katalizatora od mieszaniny reakcyjnej. Wydzielenie MNKW z dyspersji wodnej lub rozpuszczalnika organicznego jest natomiast zabiegiem szybkim i łatwym w wykonaniu. Najczęściej można tego dokonać dzięki przyłożeniu magnesu do ścianki naczynia, odczekaniu niedługiego czasu (np. paru minut) w celu unieruchomienia materiału i dekantacji supernatantu.

W literaturze można znaleźć przykłady zastosowania odpowiednio modyfikowanych MNKW o rdzeniu kobaltowym w roli nośnika katalizatora palladowego[23] lub platynowego (nanocząstki Pt)[24] w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura[23a-c] lub reakcji uwodornienia[23d],[24] (**Rys. 4**). Znane jest również zastosowanie MNKW o rdzeniu kobaltowym w roli nośnika katalizatora palladowego w reakcji hydroksykarbonylowania[25]. Użycie tych materiałów zapewniło wysokie wydajności reakcji (86-96%). Jednocześnie oddzielenie nanokatalizatora od mieszaniny reakcyjnej było bardzo łatwe. Magnetyczny nanokatalizator odzyskany po reakcjach i po oczyszczeniu (przeważnie przemycie rozpuszczalnikiem organicznym) zachował wysoką aktywność katalityczną w kolejnych cyklach reakcyjnych. MNKW o rdzeniu kobaltowym mogą również pełnić rolę nośnika katalizatora rutenowego w reakcji uwodornienia nitroarenów.[26] Ostatnio przedstawiono ciekawe zastosowanie materiału zawierającego ruten oraz MNKW o rdzeniu kobaltowym do przekształcenia gazowego CO₂ w kwas mrówkowy.[27]

Interesującym przykładem jest wykorzystanie MNKW w roli nośnika enzymów.[21d] Stwierdzono, że enzymy immobilizowane na powierzchni nanomateriału (β -glukozydaza, α -chymotrypsyna lub lipaza B) zachowują wysoką aktywność katalityczną. MNKW zawarte w tym biokatalizatorze zapewniły jego łatwy recykling. Warto zauważyć, że recykling niemodyfikowanych enzymów jest trudny. Stosowalność zaproponowanej technologii zaprezentowano zarówno w skali mililitrowej jak i kilkunastolitrowej.

Wysokie wydajności reakcji w przypadku stosowania MNKW w roli nośnika katalizatora przypisuje się między innymi zjawisku adsorpcji związków chemicznych na powierzchni nanomateriałów węglowych na drodze oddziaływań

typu π - π . Stwierdzono, że zjawisko adsorpcji ułatwia kontakt między reagentami w reakcji katalitycznej.[28]



Rysunek 4. Przykłady zastosowania MNKW w roli nośników katalizatorów metalicznych w reakcji (a) sprzęgania Suzuki-Miyaura (pallad[23]) lub (b) reakcji uwodornienia (pallad[23d] lub platyna[24])

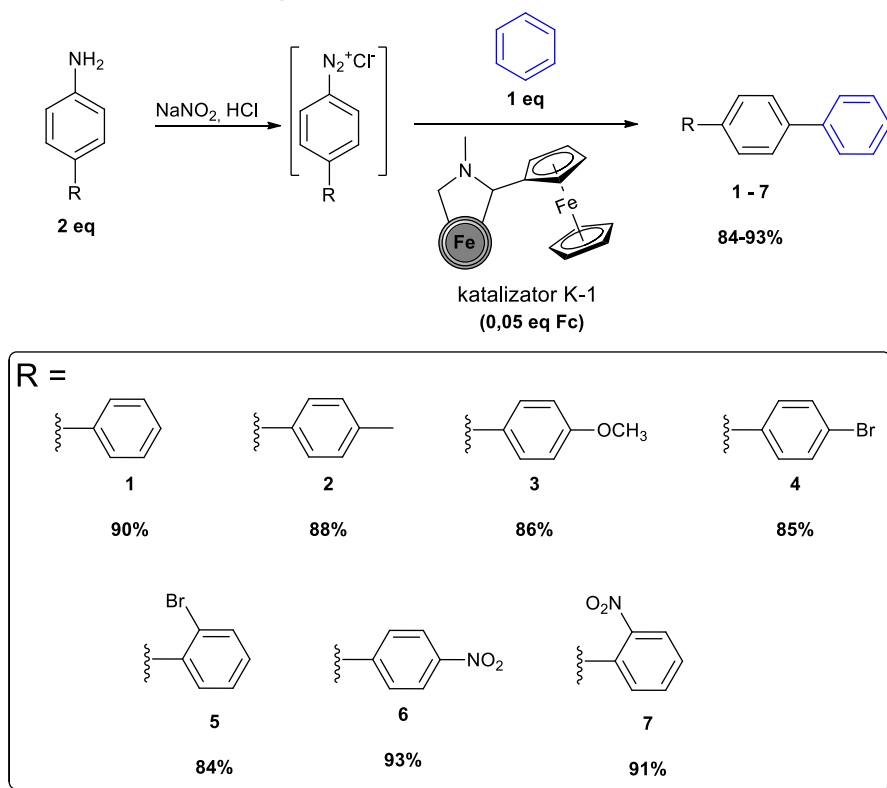
Figure 4. Examples of using CEMNs as magnetic nanoplatforms of the metallic catalyst dedicated to (a) Suzuki-Miyaura cross-coupling (palladium [23]), or (b) hydrogenation reaction (palladium[23d] or platinum [24])

Otrzymywanie 1,1'-bifenyli w reakcjach, w których używa się katalizatorów palladowych, np. reakcji Suzuki-Miyaura, może się wiązać z pracochłonnym i kosztownym procesem usunięcia zanieczyszczeń metalicznych⁷ z otrzymanych produktów. Obecność resztek metalu w związku chemicznym jest bardzo dużym problemem, zwłaszcza gdy związek ten ma być użyty w roli preparatu leczniczego. W ostatnich latach zaproponowano zastosowanie MNKW modyfikowanych ferrocenem[29] lub grupami sulfonowymi[30] w roli nanokatalizatorów w syntezie odpowiednio 1,1'-bifenyli lub benzimidazoli. Autorzy wykazali, że immobilizacja ferrocenu na powierzchni MNKW umożliwiła zastosowanie uzyskanych materiałów w roli katalizatorów w syntezie 1,1'-bifenyli na drodze reakcji C-H

⁷ Te zanieczyszczenia metaliczne pochodzą z użytego katalizatora.

arylowania.⁸ Na **Rys. 5** został przedstawiony schemat reakcji prowadzonej z użyciem katalizatora zawierającego ferrocen kowalencyjnie związany z MNKW. Opracowany proces zachodził w sposób wydajny, był prowadzony w łagodnych warunkach i oddzielenie katalizatora od mieszaniny reakcyjnej okazało się łatwe i szybkie. Autorzy wykazali, że nanokatalizator może zostać użyty w czterech cyklach reakcyjnych bez znaczącego obniżenia wydajności reakcji. Zaproponowano, że wysoka aktywność katalityczna materiału jest efektem dwóch współistniejących czynników:

- (i) obecności ferrocenu na powierzchni MNKW;
- (ii) procesu adsorpcji reagentów aromatycznych na powierzchni MNKW (π - π *stacking*), ułatwiającego kontakt pomiędzy centrum katalitycznym (ferrocenem) i reagentami.



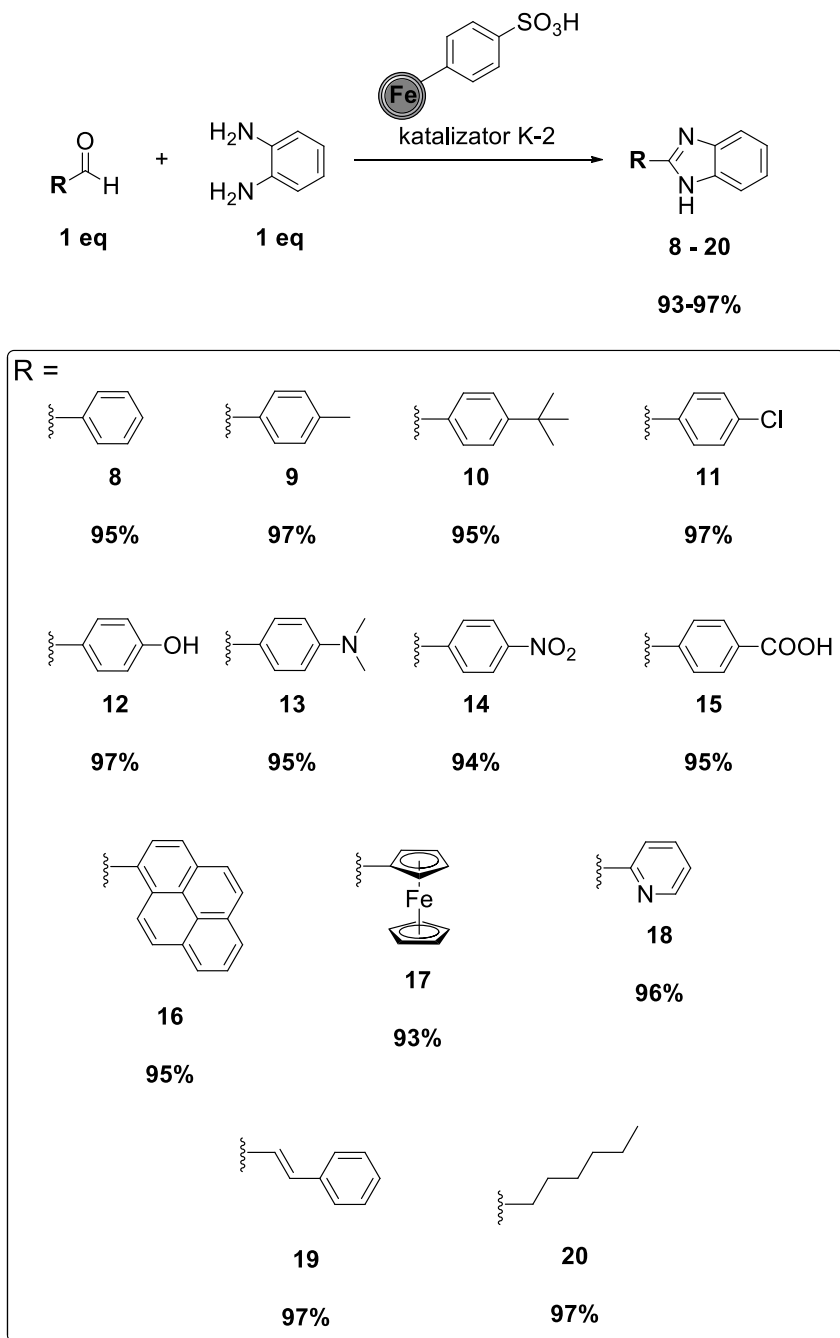
Rysunek 5. Schemat metody syntezy 1,1'-bifenyli z zastosowaniem katalizatora K-1 w roli nanokatalizatora wraz z zakresem jej stosowalności

Figure 5. Method for the synthesis of 1,1'-biphenyls using catalyst K-1 and the scope of this reaction

⁸ Ferrocen pełnił rolę katalityczną, a MNKW ułatwiły rozdział katalizatora od mieszaniny reakcyjnej.

Synteza benzimidazoli stanowi istotne zagadnienie w chemii medycznej i podobnie jak w przypadku syntezy 1,1'-bifenyli także podczas otrzymywania benzimidazoli aspekt zanieczyszczenia produktu reszkami metalicznego katalizatora jest szczególnie ważny. Na przestrzeni lat badano użycie różnych katalizatorów heterogenicznych w syntezie benzimidazoli, w tym materiałów zawierających nanofornę węglową.[31] Pomimo względnie wysokich wydajności produktów (od 53% do 89%), nierzadko procesy te wymagały wielogodzinnego prowadzenia reakcji i ilościowy rozdział katalizatora od mieszaniny reakcyjnej był pracochłonny. Ostatnio zaproponowano zastosowanie MNKW zawierających na powierzchni grupy sulfonowe w roli wydajnych nanokatalizatorów w syntezie benzimidazoli (**Rys. 6**).[30] Uzyskano bardzo wysokie wydajności produktów (93-97%) przy łatwym i szybkim rozdziale nanokatalizatora od mieszaniny reakcyjnej przez zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego (magnes neodymowy). Autorzy wykazali również, że spośród znanych metod syntezy benzimidazoli, zastosowanie katalizatora K-2 (materiału typu MNKW-SO₃H) zapewnia największą wydajność reakcji w najkrótszym czasie. Dodatkowo, ten nanokatalizator może być użyty w pięciu cyklach reakcyjnych bez znaczącego spadku wydajności reakcji. Wysoką aktywność katalityczną tego materiału w reakcji otrzymywania benzimidazoli przypisano obecności silnie kwasowych grup sulfonowych na powierzchni materiału⁹ i zjawisku adsorpcji reagentów aromatycznych na powierzchni MNKW. O udziale zjawiska adsorpcji reagentów na powierzchni materiału typu MNKW-SO₃H może świadczyć fakt, że uzyskano ponad dwukrotnie większą wydajność produktu po niewiele dłuższym czasie niż przedstawiana w literaturze wydajność reakcji prowadzonej z udziałem mieszaniny grafitu i kwasu *p*-toluenosulfonowego.[31d]

⁹ Niemodyfikowane MNKW nie wykazały efektu katalitycznego.



Rysunek 6. Opracowana metoda syntezy benzimidazoli z zastosowaniem katalizatora K-2, a także zakres jej stosowności

Figure 6. Designed method for the synthesis of benzimidazoles using catalyst K-2, and the scope of this reaction

2.2. MNKW W ROLI MAGNETYCZNYCH ADSORBENTÓW

Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych jest jednym z kluczowych zagadnień w chemii środowiskowej. MNKW można tu przyrównać do węgla aktywnego, umożliwiającego usunięcie zanieczyszczeń z roztworów wodnych lub organicznych. Jednakże, dzięki właściwościom magnetycznym MNKW proces ich rozdziału od supernatantu jest znacząco uproszczony.

Zostały przedstawione przykłady zastosowania MNKW w roli adsorbentu metali ciężkich (miedzi[32a,d,g], ołowiu[32b,g], chromu[32c,g], kobaltu[32d], kadmu[32d,e], żelaza[32f]) lub pochodnych węglowodorów aromatycznych[33]. Magnetyczne adsorbenty zawierające MNKW umożliwiły usunięcie metali obecnych w stężeniu nawet $20 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Wykonano testy porównawcze w zakresie pojemności sorpcyjnej badanych materiałów.[32d],[33c] Stwierdzono, że podczas adsorpcji chlorofenoli MNKW charakteryzują się mniejszą pojemnością sorpcyjną niż węgiel aktywny.[33c] Z drugiej strony, w testach ponownego użycia materiału zawierającego MNKW do adsorpcji tych związków uzyskano bardziej satysfakcjonujące wyniki niż w przypadku użycia węgla aktywnego. W przeciwieństwie do adsorpcji opisanych wcześniej związków organicznych, podczas usuwania kadmu, miedzi lub kobaltu pojemność sorpcyjna MNKW była znacznie większa od pojemności sorpcyjnej węgla aktywnego.[32d] Proces adsorpcji metali na powierzchni MNKW przebiegał dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym pomiędzy MNKW i metalem.

Opisano również badania dotyczące wykorzystania powierzchniowo modyfikowanych MNKW w roli adsorbentów. Zaproponowano ciekawe zastosowanie MNKW modyfikowanych β -cyklodekstryną w celu adsorpcji fenoloftaleiny.[22] Stwierdzono, że ten adsorbent może być wykorzystany w 16 cyklach bez znaczącego obniżenia jego zdolności sorpcyjnych. Stwierdzono, że działanie adsorbentu polega na tworzeniu kompleksów inkluzyjnych pomiędzy fenoloftaleiną i β -cyklodekstryną. W innej pracy opisano modyfikację MNKW kwasem etylenodiaminotetraoctowym (EDTA) i opracowanie wydajnego adsorbentu metali ciężkich.[34] Stwierdzono, że ten adsorbent metali działa w odmienny sposób niż adsorbenty zawierające niemodyfikowane MNKW. Wyjaśniono, że jego działanie polegało na tworzeniu kompleksów EDTA z jonami metalu.

Interesującym przykładem jest zastosowanie MNKW modyfikowanych EDTA lub biomolekułami (przeciwciałami lub specyficznymi antygenami) do oczyszczania próbek krwi.[35] Opracowane materiały okazały się dobrymi i wygodnymi w użyciu adsorbentami ołowiu (MNKW modyfikowane EDTA), leków steroidowych (to jest digoksyny; MNKW modyfikowane antygenem) lub odpowiednich białek (to jest interleukiny 6; MNKW modyfikowane przeciwcia-

łem). Wyniki tych badań dają nadzieję na praktyczne zastosowanie MNKW w medycynie.

2.3. MNKW W ROLI SOND SENSORÓW ELEKTROCHEMICZNYCH

Sensory elektrochemiczne charakteryzują się znaczą czułością, kiedy zawierają nanocząstki magnetyczne, a detekcja jest prowadzona w obecności zewnętrznego pola magnetycznego.[36],[37] Jednakże, sensory zawierające nanocząstki metaliczne charakteryzują się wieloma wadami, zwłaszcza toksycznością lub/i niestabilnością (na przykład w wyniku utleniania metalu do tlenku metalu). Toksyczność sensorów jest istotną wadą, kiedy mają one być stosowane w układach biologicznych. Wykorzystanie MNKW w roli sond sensorów elektrochemicznych przyczyniło się do istotnego postępu w tej dziedzinie analizy chemicznej. Węglowa otoczka MNKW zapewnia większą stabilność sensora w czasie, ochraniając rdzeń metaliczny przed niekorzystnym wpływem środowiska. Dodatkowo, przyczynia się ona do zmniejszenia toksyczności nanocząstek metalicznych. Fakt, że MNKW mogą być poddawane modyfikacji strukturalnej na powierzchni rozszerza zakres potencjalnych zastosowań sensora.

Zostały opisane przykłady zastosowania MNKW, w których rdzeń metaliczny stanowi nanocząstka żelaza[38a,b], srebra[38c] lub niklu[38d]. Materiały te użyto w roli sensorów związków chemicznych istotnych z punktu widzenia medycyny, to jest glukozy[38a], dopaminy[38b], tryptofanu[38c] lub paracetamolu[38d]. Stwierdzono, że dzięki tym materiałom jest możliwe oznaczenie stężenie analitu w stężeniu 0,83-0,21 μM .

Interesującym przykładem zastosowania MNKW jest detekcja biomakromolekuł, na przykład hemoglobiny[39a] lub ceruloplazminy[39b] (odpowiedzialnej za transport miedzi w organizmie). Analiza stężenia tych białek jest trudna¹⁰, ponieważ jest konieczne użycie sensorów o skomplikowanej budowie.[40] Wykorzystanie do tej analizy MNKW z rdzeniem żelazowym i prowadzenie pomiaru w obecności zewnętrznego pola magnetycznego dało pozytywne wyniki.[37],[39] Autorzy pracy tłumaczą to korzystnym ułożeniem białka na powierzchni elektrody. Detekcja białek mogła zostać przeprowadzona we krwi i za pomocą prostych analiz voltamperometrycznych. Wyznaczona granica oznaczalności analitu wynosiła 0,7 pM. Uzyskane wyniki porównano z obecnie

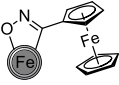
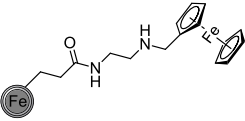
¹⁰ W literaturze sugeruje się, że detekcja na przykład hemoglobiny jest trudna. Tłumaczy się to faktem, że elektrochemicznie aktywne centra hemoglobiny są ulokowane głęboko w jej wnętrzu, przez co transport elektronów do powierzchni elektrody jest znacząco utrudniony.

używany testami klinicznymi i wskazano na możliwość praktycznego zastosowania opracowanych sensorów.

Ostatnio zaproponowano zastosowanie MNKW o rdzeniu żelazowym modyfikowanych ferrocenem w roli elektrochemicznego sensora ceruloplazminy.[41] Ferrocen jest próbnikiem red-ox często stosowanym w detekcji elektrochemicznej.[42] Wprowadzenie ferrocenu na powierzchnię MNKW usprawnia transport elektronów pomiędzy powierzchnią elektrody i ceruloplazminą. Wraz ze wzrostem stężenia ceruloplazminy w badanej próbce obserwowano wzrost intensywności piku anodowego pochodzącego od ferrocenu (utlenianie ferrocenu do kationu ferroceniowego). Warto zaznaczyć, że pomiar był prowadzony w obecności zewnętrznego pola magnetycznego lub przy jego braku. Wykazano, że prowadzenie analizy w obecności zewnętrznego pola magnetycznego pozwala na oznaczenie niższych stężeń ceruloplazminy. Potwierdzono również, że opracowany sensor pozwala na selektywną detekcję tego białka we krwi.

Tabela 1. Parametry analityczne oznaczania ceruloplazminy z zastosowaniem sensorów typu MNKW-ferrocen lub sensorów opisanych w literaturze

Table 1. Analytical parameters for ceruloplasmin detection using CEMNs-ferrocene sensors and the comparison with the previously reported sensors

Sensor	LOD [$\mu\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$]	Zakres liniowości [$\mu\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$]	Literatura
	0,6 ^a 0,1 ^b	0,050 – 10 ^a 0,001 – 10 ^b	[41]
	0,4 ^a 0,07 ^b	0,050 – 10 ^a 0,001 – 10 ^b	[41]
MNKW	0,23 – 1,4 ^c	0,002 – 0,05	[43b]
hydrochinon, H ₂ O ₂	2,1	7 – 25000	[43a]
1-naftylofosforan sodu	4	10 – 100000	[43b]
N-fenilo-3,4-fenylenodiamina/Fe ²⁺	1300	13000 – 66000	[43a]

^a Pomiar bez obecności zewnętrznego pola magnetycznego.

^b Pomiar w obecności zewnętrznego pola magnetycznego.

^c LOD zależne od zastosowanego modelu wyznaczenia, patrz: dyskusja w publikacji [39].

W **Tabeli 1** zestawiono parametry analityczne detekcji elektrochemicznej opracowanych sensorów, to jest granicę detekcji (LOD¹¹) i zakres liniowości oraz te

¹¹ Ang. *limit of detection*.

same dane sensorów obecnie używanych do detekcji ceruloplazminy. Parametry te są najkorzystniejsze dla materiałów typu MNKW-ferrocen i są szczególnie niskie w przypadku prowadzenia pomiaru w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Warto zaznaczyć, że granica detekcji sensorów zawierających modyfikowane MNKW jest niższa niż granica detekcji ceruloplazminy przy zastosowaniu niemodyfikowanych MNKW[39b], co wskazuje na korzystny efekt ferrocenu na właściwości skonstruowanych sensorów.

2.4. MNKW W ROLI NANOTERANOSTYKÓW

Nanomedycyna to obszar badawczy ukierunkowany na zastosowanie nanotechnologii w szeroko pojętej medycynie. Nanomedycyna jest prężnie rozwijającą się dziedziną nauki.[44] Stosowanie nanoterapeutyków umożliwia między innymi opracowywanie nowych terapii przeciwnowotworowych, które wykorzystują systemy dostarczania leków skonstruowane z wykorzystaniem nanoform węglowych.[45] Nanoteranostyki to materiały posiadające zarówno właściwości terapeutyczne jak i diagnostyczne.[46] Terapia nanoteranostykiem jest efektywna, ponieważ jest możliwe śledzenie jej postępów w czasie rzeczywistym. Rozwój chemii nanoteranostyków można zatem określić mianem rewolucji w dziedzinie leczenia ciężkich chorób, w tym nowotworów. Diagnostyka metodą magnetycznego rezonansu (MRI) jest szeroko badanym obszarem zastosowania MNKW.[20],[49]-[51] Korzystniejsze właściwości magnetyczne MNKW w porównaniu z właściwościami tlenków metali, w tym komercyjnie stosowanego nanometrycznego tlenku żelaza(III), umożliwiają uzyskiwanie obrazów o nawet dziesięciokrotnie większej rozdzielczości. Warto zauważyć, że zastosowanie MNKW w roli środka kontrastowego umożliwia osiągnięcie praktycznie tych samych rozdzielczości obrazów MRI jak w przypadku zastosowania metalu. MNKW stosowane w roli środka kontrastowego w diagnostyce MRI mogą pełnić również funkcję czynnika leczniczego. Funkcję tę tłumaczy się następująco. W niszczeniu pewnych guzów nowotworowych stosuje się zabieg hipertermii. Polega on na tym, że materiał wprowadzony do organizmu poddaje się kontrolowanemu ogrzewaniu, na przykład stosując promieniowanie elektromagnetyczne.[17a],[20] Magnetyczny materiał po dotarciu do guza nowotworowego nagrzewa się. W rezultacie wysoka temperatura (około 42-50°C) niszczy ten guz.

Przeprowadzono badania cytotoksyczności MNKW o rdzeniu żelazowym.[47] W tych badaniach użyto trzech materiałów. Pierwszy materiał stanowiły MNKW przed oczyszczeniem, tj. materiał został otrzymany metodą łuku węglowego i nie był przemyty roztworem kwasu solnego. Drugi materiał do badań stanowiły MNKW oczyszczone za pomocą przemycia roztworem kwasu solnego. Trzeci materiał do badań stanowiły MNKW oczyszczone i modyfikowane. Modyfikacja

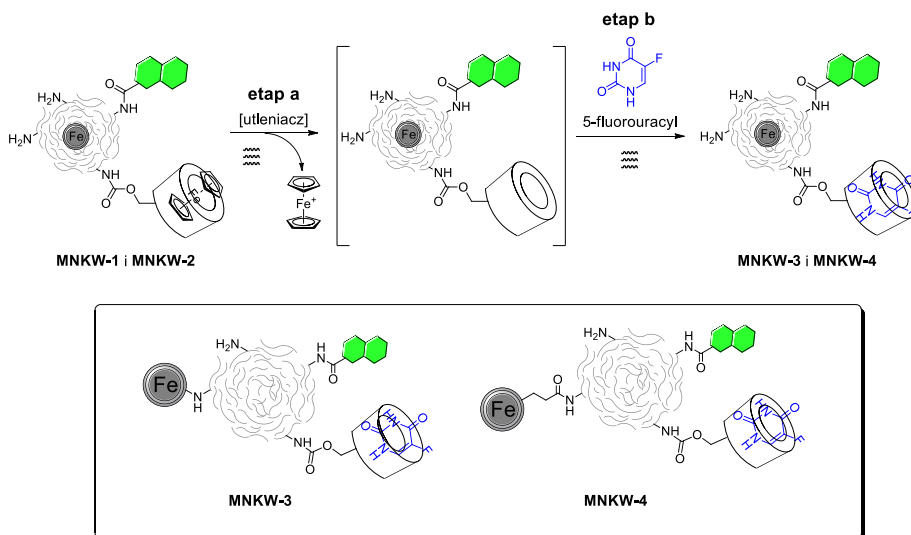
MNKW polegała na wprowadzeniu na powierzchnię grup karboksylowych. Wybranymi liniami komórek nowotworowych były komórki czerniaka i fibroblastów mysich[47a], glejaka[47b] oraz raka płuc Lewisa[47c]. Wszystkie badane materiały wykazały efekt cytotoksyczny. MNKW przed oczyszczeniem oraz MNKW oczyszczone wykazały większe działanie proapoptotyczne niż MNKW modyfikowane.¹²

Warto wspomnieć, że efektywne dotarcie materiału do guza nowotworowego osiąga się przez jego łączenie z tak zwanym ligandem celującym.[48] Zadaniem liganda celującego jest zwiększenie stężenia leku w chorej tkance lub organie. Toksyczność leku w stosunku do komórek zdrowych jest wtedy ograniczona. Przeprowadzono wstępne badania łączenia MNKW z immunoglobulinami.[49e],[52] Stwierdzono, że otrzymane materiały akumulują się w guzie nowotworowym. Obserwację tę powiązano z selektywnym oddziaływaniem immunoglobulin z receptorami integrynowymi na powierzchni guza. Przeprowadzone badania prezentują możliwość zastosowania materiałów zawierających MNKW w nanomedycynie w roli nanoteranostyków.

Ostatnio zaprezentowano możliwość zastosowania materiałów zawierających MNKW o rdzeniu żelazowym, polietylenoiminę (PEI), kwas foliowy oraz β -cyklodekstrynę w nanomedycynie.[53] Przeprowadzono badania wiązania leku przeciwnowotworowego przez te materiały na zasadzie tworzenia kompleksów inkluzyjnych pomiędzy lekiem (5-fluorouracylem) i β -cyklodekstryną. Opracowana metoda syntezy tych kompleksów jest przedstawiona na **Rys. 7**. Wyjściowe materiały zawierały ferrocen skompleksowany we wnętrzu β -cyklodekstryny. W celu uwolnienia ferrocenu z kompleksu, na materiał **MNKW-1** lub **MNKW-2** podziałano roztworem wodnym heksahydratu chlorku żelaza(III) (**Rys. 7 etap a**). W wyniku tego procesu ferrocen został utleniony do kationu ferroceniowego, który usunięto z mieszaniny reakcyjnej w łatwy sposób na zasadzie rozdziału magnezem. W celu uniknięcia niepożądanego, spontanicznego zjawiska kompleksowania kwasu foliowego we wnętrzu β -cyklodekstryny, oczyszczony materiał od razu poddano reakcji z 5-fluorouracylem (**Rys. 7 etap b**). Wykonano badania kontrolowanego uwalniania 5-fluorouracylu z materiałów **MNKW-3** oraz **MNKW-4**. W przypadku obu badanych materiałów i każdej wartości pH (pH 4,7, 7,4, 9,0) stwierdzono, że wykresy uwalniania 5-fluorouracylu odpowiadają krzywymi kontrolowanego uwalniania leku. Krzywe uwalniania 5-fluorouracylu z reprezentatywnego materiału **MNKW-3** są przedstawione na **Rys. 8**. Ilość uwolnionego 5-fluorouracylu po 72 godzinach wyniosła 70-95%. Najwyższe wartości uwolnionego leku (około 95-99%) stwierdzono w środowisku o pH

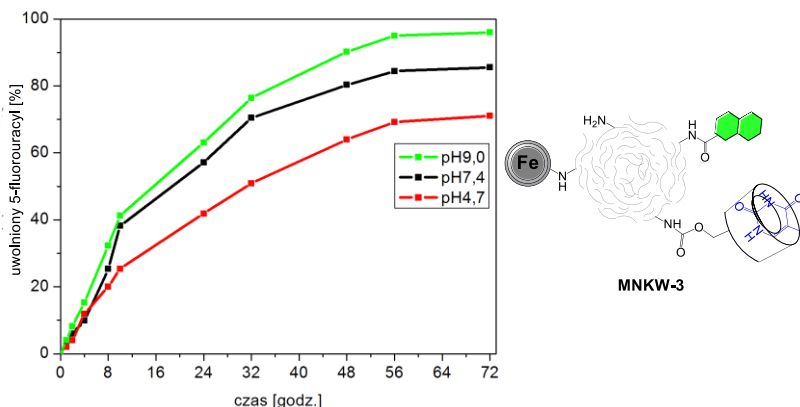
¹² Terminy te są użyte w ślad za Autorami pracy.

zasadowym (pH 9,0), natomiast najniższe (70-75%) w środowisku o pH kwasowym (pH 4,7). W publikacji potwierdzono również wychwyty materiału przez komórki nowotworowe, który ma miejsce w wyniku oddziaływania kwasu foliowego (nanomateriał) i receptorów folianowych (powierzchnia guzów nowotworowych).



Rysunek 7. Opracowana metoda syntezy materiałów zawierających MNKW, kwas foliowy, β-cyklodekstrynę oraz 5-fluorouracyl. Szare wygięte kreski reprezentują PEI. Zielone heksagony reprezentują kwas foliowy. Białoczarne koszyki reprezentuje β-cyklodekstrynę

Figure 7. Designed method for the synthesis of materials comprising CEMNs, folic acid, β-cyclodextrin and 5-fluorouracil. Grey curved lines represent polyethyleneimine (PEI). Green hexagons represent folic acid. Black and white basket represents β-cyclodextrin



Rysunek 8. Krzywe uwalniania 5-fluorouracylu z materiału MNKW-3

Figure 8. 5-Fluorouracil release curves from material MNKW-3

UWAGI KOŃCOWE

Magnetyczne nanokapsułki węglowe (MNKW) mogą znaleźć wiele zastosowań w działaniach mających na celu między innymi poprawę zdrowia ludzkiego, bardziej efektywnego wykrywania istotnych biologicznie związków lub białek, wydajnej syntezy związków chemicznych poprzez zastosowanie MNKW w roli katalizatorów heterogenicznych. Ważnym etapem rozważania potencjalnych aplikacji MNKW jest wcześniejsza odpowiednia modyfikacja powierzchniowa w celu nadania materiałowi odpowiednich właściwości. Przedstawione w literaturze metody funkcjonalizacji MNKW charakteryzują się szerokim zakresem stosowalności, umożliwiają wprowadzenie różnych ugrupowań chemicznych na powierzchnię i zapewniają wysoką zawartość wagową wprowadzonego podstawnika. Literatura wskazuje również na możliwość otrzymywania materiałów hybrydowych, to jest takich, które zawierają jednocześnie MNKW i inne bloki budulcowe, na przykład polimery. Za zastosowanie istotne z przemysłowego punktu widzenia można uznać użycie MNKW w roli nośnika katalizatora. Pokazano, że poprzez zastosowanie MNKW w roli nośników katalizatorów można osiągać wysokie wydajności syntezy w łagodnych warunkach a rozdział magnetycznego nanokatalizatora mieszaniny reakcyjnej jest bardzo łatwy (przyłożenie magnesu neodymowego). Warto również podkreślić rozwój chemii MNKW w kierunku opracowania „zielonych” metod[54] funkcjonalizacji tego nanomateriału, umożliwiających znaczące skrócenie czasów reakcji i zmniejszenie zapotrzebowania na rozpuszczalniki organiczne. Pokazano, że metoda mechanochemiczna umożliwia efektywne wprowadzenie różnych grup funkcyjnych na powierzchnię MNKW. Dodatkowo dyspersje wodne materiałów otrzymanych metodą mechanochemiczną są znacząco stabilniejsze niż dyspersje wodne materiałów otrzymanych metodą klasyczną (sonikacja).[55],[56]

Mając na uwadze omówione doniesienia literaturowe, w najbliższych latach można spodziewać się rozwoju chemii MNKW w kierunku zastosowania materiałów zawierających MNKW w istotnych gałęziach nauki i przemysłu.

PODZIĘKOWANIE

Dziękujemy następującym organizacjom za finansowanie prac badawczych: Narodowe Centrum Nauki, grant PRELUDIUM (2016/21/N/ST5/00864) i grant ETIUDA (2018/28/T/ST5/00018), European Union's Seventh Framework Programme, ERA-NET EuroNanoMed II (GEMNs project). Artur Kasprzak składa podziękowania następującym naukowcom za nieocenioną pomoc w realizacji rozprawy doktorskiej: prof. Mariola Koszytkowska-Stawińska, prof. Anna M. Nowicka, prof. Ireneusz P. Grudziński, prof. Michał Bystrzejewski, dr Magdalena Popławska.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] (a) N. Choudhary, S. Hwang, W. Choi. Carbon Nanomaterials: A Review. In: Handbook of Nanomaterials Properties., Editors: B. Bhushan, D. Luo, S. Schricker, W. Sigmund, S. Zauscher, Springer, Berlin, 2014, ISBN: 978-3-642-31106-2; (b) A. Huczko, M. Bystrejewski. Fulereny 20 lat później, Wydawnictwa UW, Warszawa, 2007, ISBN: 978-83-235-0362-0; (c) A. Huczko, M. Kurcz, M. Popławska. Nanorurki węglowe: otrzymywanie, charakterystyka, zastosowania, Wydawnictwa UW, Warszawa, 2014, ISBN 978-83-235-1446-6; (d) A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S. Woo Joo. Nanoscale Res Lett., 2014, nr artykułu 393 (13 stron); (e) D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato. Chem. Rev., 2006, **1063**, 1105; (f) M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner. Chem. Rev., 2010, **1101**, 132; (g) S. Ren, P. Rong, Q. Yu. Ceram Int., 2018, **44**, 11940; (h) D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff. Chem. Soc. Rev., 2010, **39**, 228.
- [2] (a) L.-M. Peng, Z. Zhang, S. Wang. Mater. Today., 2014, **17**, 433; (b) F. Torrisi, T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, A. Lombardo, T.S. Kulmala, G.-W. Hsieh, S. Jung, F. Bonaccorso, P.J. Paul, D. Chu, A.C. Ferrari. ACS Nano, 2012, **64**, 2992; (c) J.R. Pinzón, A. Villalta-Cerdas, L. Echegoyen. Top. Curr. Chem. 2011, **312**, 127; (d) S.-M. Lee, J.-H. Kim, J.-H. Ahn. Mater. Today, 2015, **18**, 336; (e) Z. Sun, T. Hasan, F. Torrisi, D. Popa, G. Privitera, F. Wang, F. Bonaccorso, D.M. Basko, A.C. Ferrari. ACS Nano, 2010, **42**, 803.
- [3] (a) G. Reina, J.M. Gonzalez-Dominguez, A. Criado, E. Vazquez, A. Bianco, M. Prato. Chem. Soc. Rev., 2017, **46**, 4400; (b) A. Huczko, H. Lange, E. Calko, H. Grubek-Jaworska, P. Droszcz. Fullerene Sci. Technol., 2006, **9**, 251; (c) Y.-Y. Huang, S.K. Sharma, R. Yin, T. Agrawal, L.Y. Chiang, M.R. Hamblin. J. Biomed. Nanotechnol., 2014, **10**, 1918; (d) M. Kakran, N.G. Sahoo, H. Bao, Y. Pan, L. Li. Curr. Med. Chem., 2011, **18**, 4503; (e) H. Shen, L. Zhang, M. Liu, Z. Zhang. Theranostics, 2012, **2**, 283; (f) Y. Yang, A.M. Asiri, Z. Tang, D. Du, Y. Lin. Mater. Today, 2013, **16**, 365.
- [4] (a) Y.-n. Zhang, Q. Niu, X. Gu, N. Yang, G. Zhao. Nanoscale, 2019, **11**, 11992; (b) J. Xu, Z. Cao, Y. Zhang, Z. Yuan, Z. Lou, X. Xu, X. Wang. Chemosphere, 2018, **195**, 351; (c) A. Stafiej, K. Pyrzynska. Sep. Sci. Technol, 2007, **58**, 49; (d) Y.-H. Li, S. Wang, J. Wei, X. Zhang, C. Xu, Z. Luan, D. Wu, B. Wei. Chem. Phys. Let., 2002, **357**, 263; (e) G.C. Yang, P.L. Tang. Water Sci. Technol., 2016, **73**, 2268.
- [5] (a) A.C. Power, B. Gorey, S. Chandra, J. Chapman. Nanotechnol. Rev., 2018, **7**, 19; (b) V. Schroeder, S. Savagatrup, M. He, S. Lin, T.M. Swager. Chem. Rev., 2019, **1191**, 599.
- [6] (a) S. Sarkar, E. Bekyarova, S. Niyogi, R.C. Haddon. J. Am. Chem. Soc., 2011, **133**, 3324; (b) L. Xu, S. Liang, L. Gan. Org. Chem. Front., 2014, **1**, 652; (c) E. Ciotta, P. Proposito, P. Tagliatesta, C. Lorecchio, L. Stella, S. Kaciulis, P. Soltani, E. Placidi, R. Pizzoferrato. Sensors, 2018, **18**, nr artykułu 1496 (15 stron).
- [7] M.D. Tzirakis, M. Orfanopoulos. Chem. Rev., 2013, **113**, 5262.
- [8] (a) V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim. Chem. Rev., 2012, **112**, 6156; (b) Y. Nakamura, S. Kato. Chem. Rec., 2011, **11**, 77; (c) W. Yan, M. Seifermann, P. Pierrat, S. Bräse. Org. Biomol. Chem., 2015, **13**, 25; (d) A. Hirsch. Phys. Status Solidi, 2006, **243**, 3209; (e) S. Mallakpour, S. Soltanian. RSC Adv., 2016, **6**, 109916; (f) J. Park, M. Yan. Acc. Chem. Res., 2013, **461**, 181; (g) A. Kasprzak, A. Zuchowska, M. Popławska. Beilstein J. Org. Chem., 2018, **14**, 2018.
- [9] (a) A. Huczko. Fullerene Sci. Technol., 1997, **5**, 1091; (b) A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch. Chem. Rev., 2013, **113**, 5989.; (c) M.R. Cerón, V. Maffei, S. Stevenson, L. Echegoyen. Inorg. Chem. Acta, 2007, **468**, 16; (d) S. Gucha, K. Nakamoto. Coord. Chem. Rev., 2005, **249**, 1111; (e) Q. Deng, T. Heine, S. Irle, A.A. Popov. Nanoscale, 2016, **8**, 3796.

- [10] K.B. Ghiassi, M.M. Olmstead, A.L. Balch. *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 7346.
- [11] (a) O.V. Pupyshva, A.A. Farajian, B.I. Yakobson. *Nano Lett.*, 2008, **83**, 767; (b) D.J. Durbin, N.L. Allan, C. Malardier-Jugroot. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2016, **41**, 13116; (c) M. Yoon, S. Yang, E. Wang, Z. Zhang. *Nano Lett.*, 2007, **79**, 2578.
- [12] (a) M. Khan, M.N. Tahir, S.F. Adil, H.U. Khan, M.R. H. Siddiqui, A.A. Al-warthan, W. Tremel. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 18753; (b) K. Movlaee, M.R. Ganjali, P. Norouzi, G. Neri. *Nanomaterials*, 2017, **7**, nr artykułu 406 (33 strony); (c) N.V.S. Vallabani, S. Singh. *3 Biotech*, 2018, **8**, nr artykułu 279 (23 strony).
- [13] (a) Y. Luo, Y. Tang, T. Liu, Q. Chen, X. Zhou, N. Wang, M. Ma, Y. Cheng, H. Chen. *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 1963; (b) R. Gonzalez-Rodriguez, E. Campbell, A. Naumov. *Plos One*, 2019, **14**, nr artykułu e0217072 (18 stron).
- [14] (a) M.B. Andrade, T.R.T. Santos, M.F. Silva, M.F. Vieira, R. Bergamasco, S. Hamoud. *Sep.Sci. Technol.*, 2019, **54**, 2653; (b) Y. Liu, G. Chen, C. Tian, R. Gupta, X. Wang, H. Zeng. *Environ. Technol.*, 2019, **40**, 3602.
- [15] (a) T. Peik-See, A. Pandikumar, L.H. Ngee, H.N. Ming, C.C. Hua. *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 4396; (b) N. Garino, A. Sacco, M. Castellino, J.A. Munoz-Tabares, M. Armandi, A. Chiodoni, C. F. Pirri. *Chem. Select*, 2016, **1**, 3640.
- [16] (a) M. Fronczak, O. Łabedz, W. Kaszuwara, M. Bystrzejewski. *J. Mater. Sci.*, 2018, **53**, 3805; (b) A.Ye. Yermakov, M.A. Uimin, I.V. Byzov, A.S. Konev, S.I. Novikov, A.S. Minin, V.S. Gaviko, A.M. Murzakaev, V.V. Maikov. *Mat. Lett.*, 2019, **254**, 202.
- [17] (a) M.R. Sanaee, S. Chaitoglou, N. Aguiló-Aguayo, E. Bertran. *Appl. Sci.*, 2017, **7**, nr artykułu 26 (15 stron); (b) M. Bystrzejewski, H. Lange, A. Huczko. *Fuller. Nanotub. Car. N.*, 2007, **15**, 167; (c) J. Borysiuk, A. Grabias, J. Szczytko, M. Bystrzejewski, A. Twardowski, H. Lange. *Carbon*, 2008, **46**, 1693; (d) M.R. Sanaee, E. Bertran. *J. Nanomat.*, 2015, **2015**, nr artykułu 450183 (10 stron).
- [18] V.A. Tsurin, A.Ye. Yermakov, M.A. Uimin, A.A. Mysik, N.N. Shehegoleva, V.S. Gaviko, V.V. Maikov. *Phys. Solid State*, 2014, **56**, 287.
- [19] R.N. Grass, E.K. Athanassiou, W.J. Stark. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 4909.
- [20] J.K. Park, J.Jung, P. Subramaniam, B.P. Shah, C. Kim, J.K. Lee, J.-H. Cho, C. Lee, K.-B. Lee. *Small*, 2011, **7**, 1647.
- [21] (a) M. Bystrzejewski, O. Łabedź, W. Kaszuwara, A. Huczko, H. Lange. *Powder Technol.*, 2013, **246**, 70; (b) O. Karaagac, H. Kockar. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, **409**, 116–; (c) Z. Li, B. Tan, M. Allix, A.I. Cooper, M.J. Rosseinsky. *Small*, 2008, **4**, 231; (d) V. Zlateski, R. Fuhrer, F.M. Koehler, S. Wharry, M. Zeltner, W.J. Stark, T.S. Moody, R.N. Grass. *Bioconjugate Chem.*, 2014, **25**, 677.
- [22] R. Fuhrer, I.K. Herrmann, E.K. Athanassiou, R.N. Grass, W.J. Stark. *Langmuir*, 2011, **27**, 1924.
- [23] (a) A. Schätz, T.R. Long, R.N. Grass, W.J. Stark, P.R. Hanson, O. Reiser. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 4323; (b) M. Keller, V. Collière, O. Reiser, A.M. Caminade, J.P. Majoral, A. Ouali. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2013, **52**, 3626; (c) M. Zeltner, A. Schätz, M.L. Hefti, W.J. Stark. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 2991; (d) Q.M. Kainz, R. Linhardt, R.N. Grass, G. Vilé, J. Pérez-Ramírez, W.J. Stark, O. Reiser. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 2020; (e) M. Fronczak, A. Kasprzak, M. Bystrzejewski. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, **9**, nr artykułu 104673 (8 stron).
- [24] (a) Y. Ma, B. Yue, L. Yu, X. Wang, Z. Hu, Y. Fan, Y. Chen. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 472; (b) G. Purohit, D.S. Rawat, O. Reiser. *ChemCatChem*, 2020, **12**, 569.
- [25] S. Wittmann, A. Schätz, R. Grass, W.J. Stark, O. Reiser. *Angew. Chemie Int.Ed.*, 2010, **49**, 1867.
- [26] H. Asri, O. Dautel, A. Ouali. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**, 11811.
- [27] P. Gautam, V. Srivastava. *Catal. Lett.*, 2021, **151**, 2452.
- [28] A. Schaezt, M. Zeltner, W.J. Stark. *ACS Catal.*, 2012, **2**, 1267.

- [29] A. Kasprzak, M. Bystrzejewski, M. Poplawska. *Org. Proc. Res. Dev.*, 2019, **23**, 409.
- [30] A. Kasprzak, M. Bystrzejewski, M. Poplawska. *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 6314.
- [31] (a) V.S. Padalkar, V.D. Gupta, K.R. Phatangare, V.S. Patil, P.G. Umape, N. Sekar. *Green Chem. Lett. Rev.*, 2012, **5**, 139; (b) K.B. Dhopte, R.S. Zambare, A.V. Patwardhan, P.R. Nemade. *RSC Adv.*, 2016, **6**, 8164; (c) B. Kumar, K. Smita, L. Cumbal, A. Debut. *J. Saudi Chem. Soc.*, 2014, **18**, 364; (d) H. Sharghi, S. Mohammad, H. Tabaei. *J. Heterocycl. Chem.*, 2008, **45**, 1293.
- [32] (a) M. Bystrzejewski, K. Pyrzyńska. *Coll. Surf. A*, 2011, **377**, 402; (b) H. Wang, Y.-F. Yu, Q.-W. Chen, K. Cheng. *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 559; (c) D. Zhang, S. Wei, C. Kaila, X. Su, J. Wu, A.B. Karki, D.P. Young, Z. Guo. *Nanoscale*, 2010, **2**, 917; (d) M. Bystrzejewski, K. Pyrzyńska, A. Huczko, H. Lange. *Carbon*, 2009, **47**, 1201; (e) M. Fronczak, K. Pyrzyńska, A. Bhattarai, P. Pietrowski, M. Bystrzejewski. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2019, **16**, 7921; (f) M. Fronczak, P. Strachowski, K. Nicinski, M. Krawczyk, W. Kaszuwara, M. Bystrzejewski. *Sep. Sci. Technol.*, 2019, **55**, 2470; (g) S.T. Neeli, H. Ramsurn, C.Y. Ng, Y. Wang, J. Lu. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, **8**, nr artykułu 103886 (11 stron).
- [33] (a) H. Niu, Y. Wang, X. Zhang, Z. Meng, Y. Cai. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 286; (b) D.A.S. Costa, R.V. Mambri, L.E. Fernandez-Outon, W.A.A. Macedo, F.C.C. Moura. *Chem. Eng. J.*, 2013, **229**, 35; (c) P. Strachowski, M. Bystrzejewski. *Coll. Surf. A*, 2015, **467**, 113; (d) P. Strachowski, W. Kiciński, M. Fronczak, W. Kaszuwara, P. Baranowski, M. Bystrzejewski. *New J. Chem.*, 2019, **43**, 10792; (e) M. Fronczak, P. Strachowski, W. Kaszuwara, M. Bystrzejewski. *Sep. Sci. Technol.*, 2019, **54**, 2252; (f) M. Munoz, J. Nieto-Sandoval, S. Álvarez-Torrellas, E. Sanz-Santos, B. Calderón, Z.M. de Pedro, M. Larriba, A. Fullana, J. García, J.A. Casas. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, **257**, nr artykułu 117974 (7 stron).
- [34] F.M. Koehler, M. Rossier, M. Waelle, E.K. Athanassiou, L.K. Limbach, R.N. Grass, D. Gunther, W.J. Stark. *Chem. Commun.*, 2009, 4862.
- [35] (a) I.K. Herrmann, M. Urner, F.M. Koehler, M. Hasler, B. Roth-Z'Graggen, R.N. Grass, U. Ziegler, B. Beck-Schimmer, W.J. Stark. *Small*, 2010, **6**, 1388; (b) I.K. Herrmann, R.E. Bernabei, M. Urner, R.N. Grass, B. Beck-Schimmer, W.J. Stark. *Nephrol. Dial. Transplant.*, 2011, **26**, 2948.
- [36] (a) A. Bund, H.H. Kuehnlein. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 19845; (b) G. Hinds, J.M.D. Coey, M. E.G. Lyons. *Electrochem. Commun.*, 2001, **3**, 215.
- [37] A.M. Nowicka, A. Kowalczyk, M. Bystrzejewski, M. Donten, Z. Stojek. *Biosens. Bioelectron.*, 2015, **64**, 554.
- [38] (a) N.S. Surgutskaya, M.E. Trusova, G.B. Slepchenko, A.S. Minin, A.G. Pershina, M.A. Uimin, A.E. Yermakov, P.S. Postnikov. *Anal. Methods*, 2017, **9**, 2433; (b) G.-S. Lai, H.-L. Zhang, D.-Y. Han. *Microchim. Acta*, 2008, **160**, 233; (c) S. Mao, W. Li, Y. Long, Y. Tu, A. Deng. *Anal. Chim. Acta*, 2012, **738**, 35; (d) S.-F. Wang, F. Xie, R.-F. Hu. *Sens. Actuators B*, 2007, **123**, 495.
- [39] (a) E. Matysiak, M. Donten, A. Kowalczyk, M. Bystrzejewski, I.P. Grudzinski, A.M. Nowicka. *Biosens. Bioelectron.*, 2015, **64**, 554; (b) E. Matysiak, B. Wagner, M. Bystrzejewski, I.P. Grudzinski, A.M. Nowicka. *Sens. Actuators B*, 2015, **221**, 1461.
- [40] J. Xu, W. Li, Q. Yin, H. Zhong, Y. Zhu, L. Jin. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2007, **315**, 170.
- [41] J.P. Sek, A. Kasprzak, M. Bystrzejewski, M. Poplawska, W. Kaszuwara, Z. Stojek, A.M. Nowicka. *Biosens. Bioelectron.*, 2018, **102**, 490.
- [42] (a) M. Cuartero, L. Chai, B. Zhang, R. De Marco, G.A. Crespo. *Electrochim. Acta*, 2019, **315**, 84; (b) S.D. Waniek, J. Klett, C. Förster, K. Heinze. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2018, **14**, 1004; (c) I. Simkova, L. Latos-Grażyński, M. Stępień. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 7665; (d) M. Stępień, I. Simkova, L. Latos-Grażyński. *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, 2601; (e) M. Saleem,

- H. Yu, L. Wang, Zain-ul-Abdin, H. Khalid, M. Akram, N.M. Abbasi, J. Huang. *Anal. Chim. Acta*, 2015, **876**, 9.
- [43] (a) B. Garcinuno, I. Ojeda, M. Moreno-Guzmán, A. González-Cortés, P. Yáñez-Sedeño, J.M. Pingarrón. *Talanta*, 2014, **118**, 61; (b) I. Ojeda, M. Moreno-Guzmán, A. González-Cortés, P. Yáñez-Sedeño, J.M. Pingarrón. *Electroanal.*, 2013, **25**, 2166; (c) J. Ye, R.P. Baldwin, J.W. Schlager. *Electroanal.*, 1989, **1**, 133.
- [44] G. Chen, I. Roy, C. Yang, P.N. Prasad. *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 2826.
- [45] N. Alegreta, A. Criadoa, M. Prato. *Curr. Med. Chem.*, 2017, **24**, 529.
- [46] (a) M.S. Muthu, D.T. Leong, L. Mei, S.S. Feng. *Theranostics*, 2014, **4**, 660; (b) E.K. Lim, T. Kim, S. Paik, S. Haam, Y.M. Huh, K. Lee. *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 327; (c) D. Peer, J.M. Karp, S. Hong, O.C. Farokhzad, R. Margalit, R. Langer. *Nat. Nanotechnol.*, 2007, **2**, 751.
- [47] (a) I.P. Grudziński, M. Bystrzejewski, M.A. Cywilska, A. Kosmider, M. Popławska, A. Cieszanowski, A. Ostrowska. *J. Nanopart. Res.*, 2013, **15**, nr artykułu 1835 (18 stron); (b) I.P. Grudziński, M. Bystrzejewski, M.A. Cywilska, A. Kosmider, M. Popławska, A. Cieszanowski, Z. Fijałek, A. Ostrowska. *Colloids Surf. B*, 2014, **117**, 135; (c) I.P. Grudziński, M. Bystrzejewski, M.A. Cywilska, A. Kosmider, M. Popławska, A. Cieszanowski, Z. Fijałek, A. Ostrowska, A. Parzonko. *J. Appl. Toxicol.*, 2014, **34**, 380.
- [48] (a) T. Lammers, F. Kiessling, W.E. Hennink, G. Storm. *J. Control. Release*, 2012, **161**, 175; (b) M. Bar-Zeev, Y.D. Livney, Y.G. Assaraf. *Drug Resist. Updat.*, 2017, **31**, 15; (c) S. Sadhasivam, S. Savitha, C.-J. Wu, F.-H. Lin, L. Stobiński. *Int. J. Pharm.*, 2015, **480**, 8.
- [49] (a) S.J. Lee, J.-H. Cho, C. Lee, J. Cho, Y.-R. Kim, J.K. Park. *Nanotechnology*, 2011, **22**, nr artykułu 375603 (7 stron); (b) W.S. Seo, J.H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P.C. Yang, M.V. McConnell, D.G. Nishimura, H. Dai. *Nat. Mater.*, 2006, **5**, 971; (c) M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange. *Sens. Actuators B*, 2005, **109**, 81; (d) Y.H. Xu, J. Bai, J.-P. Wang. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, **311**, 131; (e) P. Khrantsov, M. Kropaneva, I. Byzov, A. Minin, A. Mysik, V. Timganova, M. Bochkova, M. Uimin, S. Zamorina, A. Yermakov, M. Rayev. *Colloids Surf. B*, 2019, **176**, 256.
- [50] S. Iravani, R.S. Varma. *Green Chem.*, 2020, **22**, 2643.
- [51] I.P. Grudzinski, M. Bystrzejewski, P. Bogorodzki, A. Cieszanowski, W. Szeszkowski, M. Popławska, M. Bamburowicz-Klimkowska. *J. Nanopart. Res.*, 2020, **22**, 82.
- [52] M. Popławska, M. Bystrzejewski, I.P. Grudzinski, M.A. Cywińska, J. Ostapko, A. Cieszanowski. *Carbon*, 2014, **74**, 180.
- [53] A. Kasprzak, K. Gunka, M. Fronczak, M. Bystrzejewski, M. Popławska. *Chem. Select*, 2018, **3**, 10821.
- [54] (a) S.-E. Zhu, F. Li, G.-W. Wang. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7535. (b) J.L. Do, T. Friščić. *ACS Cent. Sci.*, 2017, **3**, 13; (c) C.A. Dyke, J.M. Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1156; (d) D. Kubicki, D. Prochowicz, A. Hofstetter, M. Saski, P. Yadav, D. Bi, N. Pellet, J. Lewiński, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, L. Emsley. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 3345.
- [55] A. Kasprzak, M. Bystrzejewski, M. Koszytkowska-Stawinska, M. Popławska. *Green Chem.*, 2017, **19**, 3510.
- [56] A. Kasprzak, K. Fateyeva, M. Bystrzejewski, W. Kaszuwara, M. Fronczak, M. Koszytkowska-Stawinska, M. Popławska. *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 11190.

