

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
Katedra Chemii Materiałów
Adsorpcji i Katalizy

***Poszukiwania praktycznych
zastosowań nowych materiałów
węglowych***

dr Marek Wiśniewski
Autoreferat

Toruń, 2016

1. Imię i nazwisko

Marek Wiśniewski

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

1998 - 2002 Studia doktoranckie w Zakładzie Podstaw Chemii¹ Wydziału Chemii UMK, temat rozprawy doktorskiej: *Filmy węglowe jako substancje modelowe w badaniach mechanizmu katalitycznej redukcji tlenku azotu (II) amoniakiem*, obronionej dnia 26 lutego 2003 r., promotor: Doc. dr hab. Jerzy Zawadzki;
1993 - 1998 Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, studia magisterskie

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

Daty: od 1.06.2005 do chwili obecnej	
Instytucja	Wydział Chemii UMK w Toruniu
Stanowisko	Adiunkt
Opis	Katedra Chemii Materiałów Adsorpcji i Katalizy

Daty: od 2003 do 2005	
Instytucja	Wydział Chemii UMK w Toruniu
Stanowisko	Asystent
Opis	Zakład Podstaw Chemii ¹

4. Zainteresowania naukowe

Synteza i badanie właściwości fiz-chem nowych nanostrukturalnych adsorbentów i katalizatorów.

5. Parametry bibliograficzne²:

Łączna liczba publikacji z IF: 51
Łączna wartość wskaźnika IF: 119,808
Łączna wartość punktacji MNiSW: 1307
Cytowania na podstawie bazy Web of Science: 647
Indeks H: 12

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

6.1. Tytuł osiągnięcia

Poszukiwania praktycznych zastosowań nowych materiałów węglowych

¹ Dzisiaj: Katedra Chemii Materiałów Adsorpcji i Katalizy

² Na podstawie danych z analizy bibliometrycznej – załącznik 7 z dn. 22.11.2016

Autoreferat wraz z omówieniem osiągnięcia naukowego

Wprowadzenie

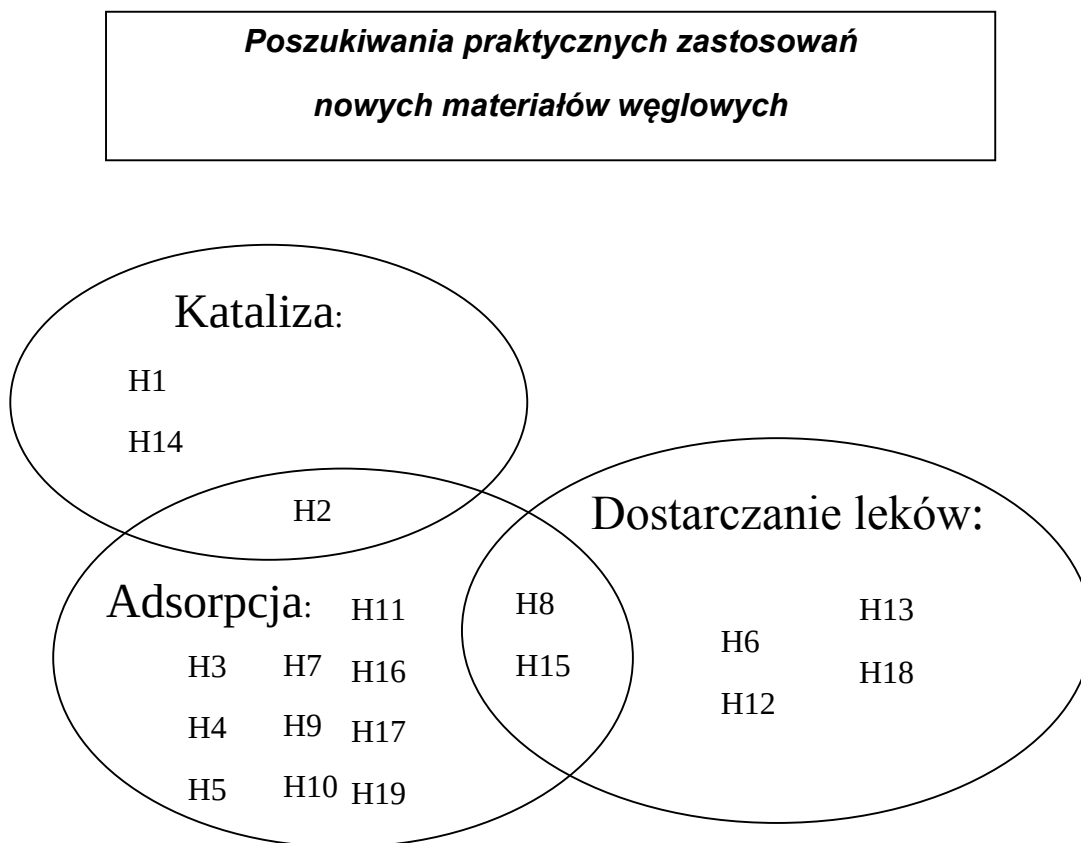
Osiągnięcie stanowi jednotematyczny cykl publikacji od H1 do H19, wymienionych w Załączniku 2, których kopie znajdują się w Załączniku 4:

- H1** **M. Wiśniewski**, J. Zawadzki, Reduction of NO by H₂ on Carbon Film Supported Ni Catalysts - in Situ FTIR Study, *Catal. Lett.*, 94, 135 (2004);
- H2** J. Zawadzki, **M. Wiśniewski**, An Infrared Study of the Behavior of SO₂ and NO_x over Carbon and Carbon-supported Catalysts, *Catalysis Today*, 119, 213 (2007);
- H3** **M. Wiśniewski**, A. Pacholczyk, G. Rychlicki, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, One-step Steam Pyrolysis Preparation and Characterization of Spherical Carbon Adsorbents Obtained from Ion Exchange Resins, *Adsorption Sci. Technol.*, 26, 407 (2008);
- H4** **M. Wiśniewski**, A.P. Terzyk, Y. Hattori, K. Kaneko, F. Ogino, B. Kruszka, Hydrothermal Opening of Multiwall Carbon Nanotube with H₂O₂ Solution, *Chem. Phys. Lett.*, 482, 316 (2009);
- H5** **M. Wiśniewski**, G. Rychlicki, A. Arcimowicz, Experimental and Theoretical Estimations of the Polar Force Contributions to the Heat of Immersion of Carbon Nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 485, 331 (2010);
- H6** **M. Wiśniewski**, A. Pacholczyk, A.P. Terzyk, G. Rychlicki, New Phosphorus-Containing Spherical Carbon Adsorbents as Promising Materials in Drug Adsorption and Release, *J. Coll. Interf. Sci.*, 354, 891 (2011);
- H7** A. Pacholczyk, A.P. Terzyk, **M. Wiśniewski**, P.A. Gauden, R.P. Wesołowski, S. Furmaniak, A. Szcześ, E. Chibowski, B. Kruszka, Phenol Adsorption on Closed Carbon Nanotubes, *J. Coll. Interf. Sci.*, 361, 288 (2011)
- H8** A.P. Terzyk, A. Pacholczyk, **M. Wiśniewski**, P.A. Gauden, Enhanced Adsorption of Paracetamol on Closed Carbon Nanotubes by Formation of Nanoaggregates. Carbon Nanotubes as Potential Materials in Hot-Melt Drug Deposition - Experiment and Simulation, *J. Coll. Interf. Sci.*, 376, 209 (2012);
- H9** **M. Wiśniewski**, S. Furmaniak, P. Kowalczyk, K.M. Werengowska, G. Rychlicki, Thermodynamic of Benzene Adsorption on Oxidized Carbon Nanotubes - Experimental and Simulation Studies, *Chem. Phys. Lett.*, 538, 93 (2012);
- H10** **M. Wiśniewski**, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, K. Kaneko, Y. Hattori, Removal of Internal Caps During Hydrothermal Treatment of Bamboo-Like Carbon Nanotubes and Application of Tubes in Phenol Adsorption, *J. Coll. Interf. Sci.*, 381, 36 (2012);

- H11** M. Wiśniewski, P.A. Gauden, A.P. Terzyk, P. Kowalczyk, A. Pacholczyk, S. Furmaniak, Detecting Adsorption Space in Carbon Nanotubes by Benzene Uptake, *J. Coll. Interf. Sci.*, 391, 74 (2013);
- H12** A.P. Terzyk, M. Wiśniewski, K. Dulcka, A. Bielicka, P.A. Gauden, S. Furmaniak, K. Werengowska-Ciećwierz, Carbon Nanotubes as Potential Material for Drug Delivery - Experiment and Simulation, *Adsorption*, 19, 269 (2013);
- H13** A. Bielicka, M. Wiśniewski, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, S. Furmaniak, K. Roszek, P. Kowalczyk, A. Bieniek, Carbon Materials as New Nanovehicles in Hot-Melt Drug Deposition, *J. Phys.: Cond. Matt.*, 25, 355002 (2013);
- H14** M. Wiśniewski, Mechanistic Aspects of N₂O Decomposition Over Carbon Films and Carbon-Film-Supported Catalysts, *Catal. Lett.* 144, 633 (2014);
- H15** K. Werengowska-Ciećwierz, M. Wiśniewski, A.P. Terzyk, N. Gurtowska, J. Olkowska, T. Kloskowski, T.A. Drewa, U. Kielkowska, S. Drużyński, Nanotube - Mediated Efficiency of Cisplatin Anticancer Therapy, *Carbon*, 70, 46 (2014);
- H16** M. Wiśniewski, K. Werengowska-Ciećwierz, A.P. Terzyk, New Findings on the Influence of Carbon Surface Curvature on Energetics of Benzene Adsorption from Aqueous Solutions, *Chem. Phys. Lett.*, 619, 219 (2015);
- H17** S. Furmaniak, M. Wiśniewski, K. Werengowska-Ciećwierz, A.P. Terzyk, K. Hata, P.A. Gauden, P. Kowalczyk, M. Szybowski, Water at Curved Carbon Surface - Mechanisms of Adsorption Revealed by First Calorimetric Study, *J. Phys. Chem. C*, 119, 2703-2715 (2015);
- H18** M. Nowacki, M. Wiśniewski, K. Werengowska-Ciećwierz, A.P. Terzyk, T. Kloskowski, A. Marszałek, M. Bodnar, M. Pokrywczyńska, Ł. Nazarewski, K. Pietkun, A. Jundził, T. Drewa, New Application of Carbon Nanotubes in Haemostatic Dressing Filled with Anticancer Substance, *Biomed. Pharmacother.* 69, pp. 349-354 (2015)
- H19** M. Wiśniewski, S. Furmaniak, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk, Properties of Phenol Confined in Realistic Carbon Micropore Model: Experiment and Simulation, *J. Phys. Chem. C*, 119, 19987-19995 (2015);

Głównym celem prac stanowiących podstawę niniejszego wniosku habilitacyjnego, jest poszukiwanie zastosowań nowych materiałów węglowych w takich dziedzinach jak: kataliza, adsorpcja i nanomedycyna. Realizacja tego celu odbyła się poprzez syntezę i badanie charakterystyki nowych katalizatorów, adsorbentów i układów dostarczania leków (tzw. DDS – ang. *drug delivery systems*) (Rys. 1). Ponadto podjąłem również próbę zrozumienia mechanizmów badanych

zjawisk, na poziomie molekularnym. Rysunek 1 przedstawia podział prac stanowiących podstawę wniosku.



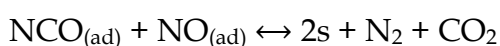
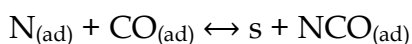
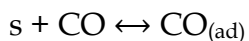
Rys. 1. Schemat podziału prac wniosku habilitacyjnego.

Omówienie prac

„Wątek katalityczny” dotyczy przede wszystkim zastosowania nanostrukturalnych materiałów węglowych, takich jak filmy węglowe, dla których ostatnio udało się, stosując nowatorskie podejście eksperymentalno-teoretyczne, utworzyć model struktury [1], jako katalizatorów czy nośników katalizatorów w procesie usuwaniu tlenków azotu [H1,H2,H14]. W badaniach mechanizmów reakcji

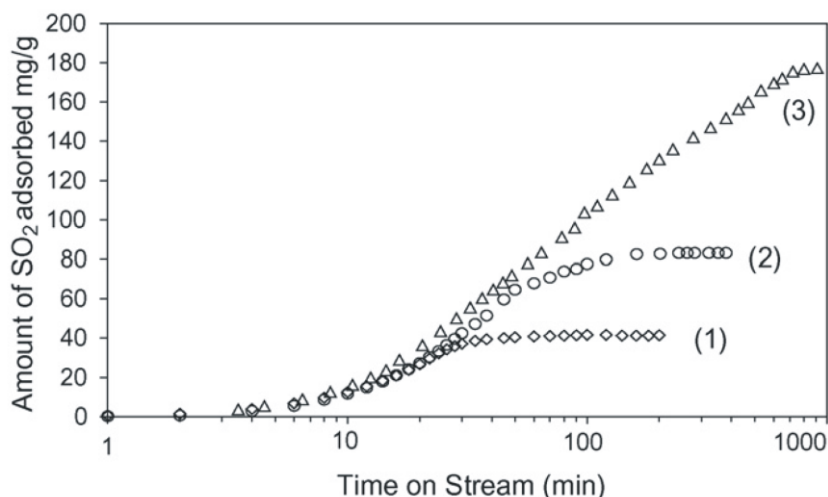
procesu deNO_x udowodniłem eksperymentalnie rolę powierzchniowych struktur izocyjanianowych.

Na podstawie wyników badań spektralnych wyjaśniłem przyczynę istnienia pętli histerezy zarówno aktywności katalitycznej jak i selektywności procesu. Zaproponowałem mechanizm rozkładu NO za pomocą podstawowego reduktora jakim jest H₂. Powstający w trakcie procesu, jako produkt uboczny i/lub pośredni, N₂O ulega wielu ciekawym przemianom, w których udział bierze nie tylko metaliczna faza aktywna ale również matryca węglowa. Nośnik węglowy pełni rolę „zmiataacza tlenu” (ang. *oxygen scavenger*) w wyniku czego powstaje, pełniący istotną rolę w procesie, CO [H14]:

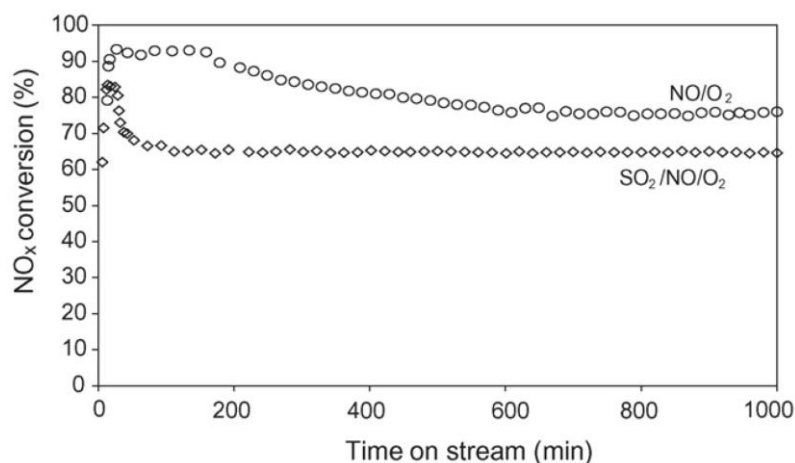


Biorąc pod uwagę główny cel wniosku, interesującym i ważnym tematem badań katalitycznych była możliwość opracowania i charakterystyki materiału, który pozwoli na jednoczesne usuwanie SO₂ i NO_x. Wartością dodaną prowadzonych badań było scharakteryzowanie *in-situ*, tworzących się w trakcie trwania procesu, powierzchniowych grup funkcyjnych [2,3,H2]. Udowodniłem, że aktywność katalityczna materiałów węglowych jest silnie uzależniona od powierzchniowych produktów pośrednich tworzących się w wyniku wzajemnego oddziaływania pomiędzy powierzchnią węgla i SO₂ i/lub utleniaczy np. tlenków azotu.

Silne oddziaływanie powierzchni materiału węglowego z utleniaczami takimi jak NO₂ można wykorzystać podczas katalitycznego utleniania SO₂ [H2]. Eksperymentalnie udowodniłem, że powstałe podczas adsorpcji NO₂ powierzchniowe struktury są dodatkowymi centrami adsorpcyjnymi zwiększającymi tym samym pojemność sorpcyjną badanego materiału nawet ponad czterokrotnie (Rys. 2).



Rys. 2. Kumulatywne krzywe kinetyki adsorpcji SO₂ na filmie węglowym: (1) SO₂, (2) SO₂/O₂, (3) SO₂/NO/O₂. Warunki reakcji: masa katalizatora 50 mg; szybkość przepływu mieszaniny gazów 50 ml/min; [SO₂]₀ 300 ppm, [O₂]₀ 10%, [NO]₀ 100 ppm; T 25 °C; Ar użyty jako gaz nośny [H2].



Rys. 3. Aktywność katalityczna badanego filmu węglowego wyrażona jako konwersja NO_x (NO + NO₂) do N₂ w funkcji czasu reakcji. Warunki reakcji jak na Rys. 2 [H2].

Warto nadmienić, że w warunkach eksperymentu ok. 75%-owy rozkład NO_x po dodaniu do strumienia SO₂ obniżył się zaledwie o ok. 10% (Rys. 3) potwierdzając jednocześnie bardzo wysoką aktywność katalityczną filmów węglowych.

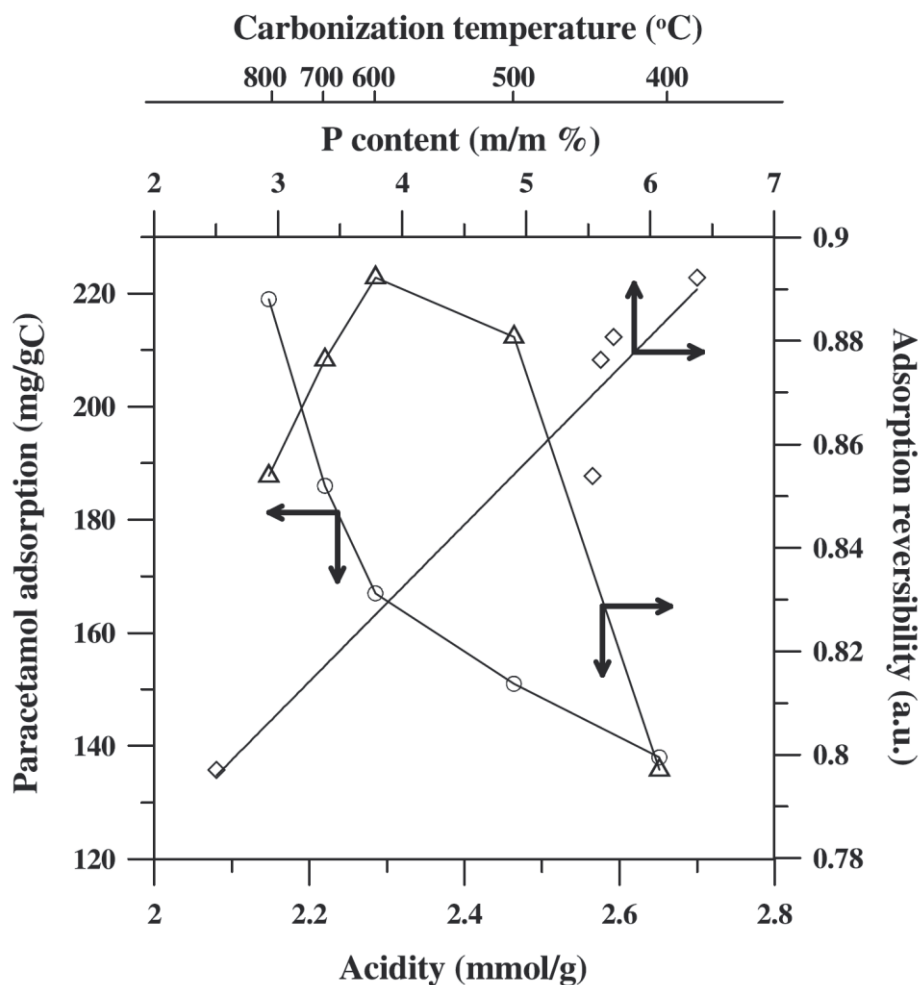
Podsumowując, udowodniłem, że w procesach deNO_x węgiel, w postaci badanego filmu węglowego, pełni nie tylko rolę nośnika o dobrze rozwiniętej powierzchni, lecz także reagenta, którego bardzo silne powinowactwo do tlenu może z powodzeniem być wykorzystane w praktyce w procesach usuwania zanieczyszczeń z przemysłowych gazów odlotowych.

Kolejnym obszarem poszukiwań zastosowań nowych materiałów węglowych było ich wykorzystanie jako adsorbentów (co w praktyce, znajduje zastosowanie w takich dziedzinach jak adsorpcja różnego rodzaju związków biologicznie czynnych w tym również leków). Wciąż poszukiwane są nowe technologie oczyszczania wód. Fenol i jego pochodne należą do grupy głównych zanieczyszczeń. Występują one jako odpad w licznych procesach przemysłowych (w tym również i farmaceutycznych). Z tej to przyczyny problem usuwania fenoli z roztworów wodnych jest wciąż aktualny.

Synteza serii sferycznych materiałów węglowych różniących się wielkością i porowatością była kolejnym sposobem realizacji głównego celu prac stanowiących podstawę niniejszego wniosku [H3, H6]. Z kolei synteza tzw. węgla hydrotermalnych na bazie polisacharydów tj. skrobia, chitozan czy kwas alginowy, oraz wbudowywanie heteroatomów (takich jak np. fosfor) doprowadziła finalnie do otrzymania serii nowoczesnych, biokompatybilnych potencjalnych nośników leków, w tym również przeciwnowotworowych. Szczególnie cenna jest szczegółowa charakterystyka materiałów na każdym etapie procesu. Prezentowane w pracy [H3] wyniki badań dowodzą, że zaproponowana metoda jednostopniowej karbonizacji w strumieniu pary wodnej umożliwia preparatykę materiału węglowego o zachowanej strukturze sferycznej. Otrzymane w ten sposób karbonizaty charakteryzują się znaczną pojemnością sorpcyjną podczas adsorpcji np. fenolu.

Badania, w których jako materiał badawczy posłużyły serie adsorbentów – węgle hydrotermalne oraz komercyjnie dostępne nanorurki węglowe, wykonano w aparaturze skonstruowanej przeze mnie specjalnie na te potrzeby. Oprócz fenolu badano również możliwość kumulacji paracetamolu, jako „modelowego leku”, w celu jego kontrolowanego uwalniania [H6].

Badane materiały charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą, przekraczającą 2100 m²/g. Analiza rozkładu szerokości porów wskazuje na dominację szerokich mikroporów oraz wąskich mezoporów (ich rozmiar zawiera się w przedziale od 1 do 3 nm).



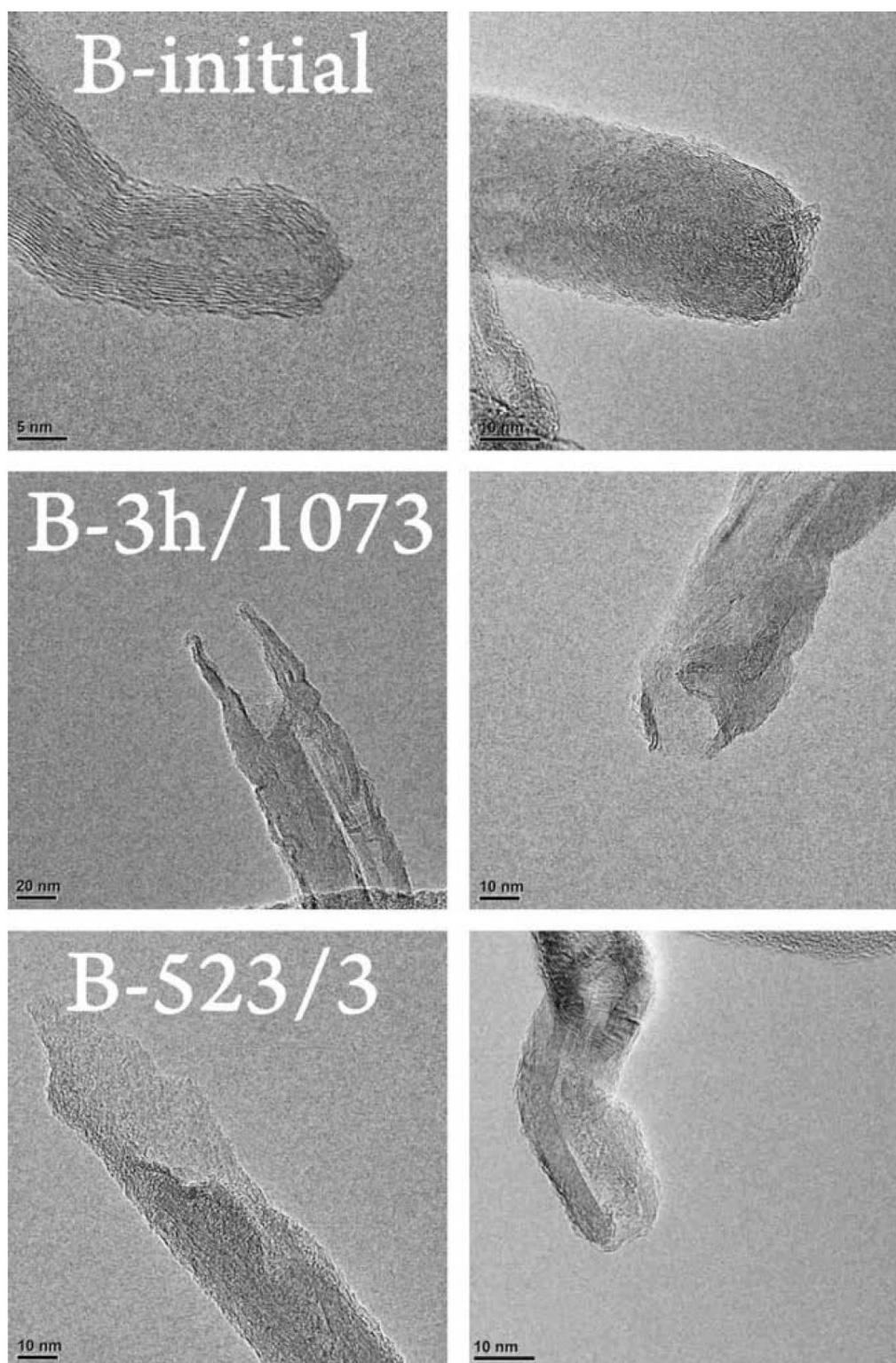
Rys. 4. Wpływ parametrów charakterystycznych (temperatura karbonizacji, stężenie P, kwasowość) na pojemność sorpcyjną oraz odwracalność procesu adsorpcji na sferycznych adsorbentach węglowych [H6].

Chociaż zdolności sorpcyjne względem paracetamolu są bardzo zadowalające (sięgające blisko 220 mg/gC), to na szczególną uwagę zasługuje odwracalność procesu adsorpcji, sięgająca 80 – 90 %. Udowodniłem, że główny wpływ na odwracalność procesu sorpcji ma obecność ugrupowań fosforowych (Rys. 4). Większa ilość tych grup na powierzchni węglowej powoduje, iż stopień odwracalności wzrasta. Wyniki tych badań potwierdzają dane literaturowe [np. 4,5,6], o znaczącej roli chemicznej natury powierzchni węgla podczas adsorpcji związków biologicznie czynnych, takich jak paracetamol. Obecność heteroatomów tlenu czy fosforu powoduje, iż paracetamol adsorbuje się na sposób fizyczny i łatwo ulega desorpcji. Stanowi to bardzo ważny

element w regeneracji materiału węglowego stosowanego w procesie oczyszczania wody.

Poszukiwanie potencjalnych zastosowań nanomateriałów węglowych może mieć związek, w przypadku nanorurek węglowych z wykorzystaniem przestrzeni ich kanałów [H4-5, H7, H9-12, H16-17] czy też, w przypadku filmu węglowego, porów szczelinowych [H19]. Na szczególną uwagę zasługuje w tym obszarze opracowanie nowej, autorskiej metody otwierania nanorurek [H4, H10]. Metoda ta jest obecnie jedną z najszybszych, najłatwiejszych do przeprowadzenia i jedną z najbardziej przyjaznych dla środowiska metod otwierania nanorurek, wpisującą się w nurt tzw. zielonej chemii (Rys. 5). Jedną z najczęściej dotychczas stosowanych metod [np. 7] opiera się na reakcji z NaOH (lub KOH) w wysokich temperaturach (około 800°C). Metoda ta posiada szereg wad, jest destruktywna, a stosując ją trudno otworzyć wielościennie nanorurki węglowe bez poczynienia znacznych zniszczeń powierzchni ścian bocznych. Ponadto metoda ta jest stosunkowo kosztowna.

Z mankamentami tymi doskonale radzi sobie opracowana przeze mnie nowa metoda hydrotermalna [H4, H10]. Przykładowe różnice zastosowania obu metod pokazano na Rys 5. Wyraźnie widoczny jest minimalny destrukcyjny efekt po zastosowaniu metody hydrotermalnej. Warto zwrócić uwagę na fakt, że analogiczny „stopień otwarcia” nanorurek, wyrażony jako powierzchnia BET, próbek B-3h/1073 i B-523/3, został osiągnięty przy znacznie mniejszym stopniu wypału – ok. 20% metodą hydrotermalną, wobec ponad 50% metodą z użyciem NaOH [H4].



Rys. 5. Otwieranie wielościennych nanorurek węglowych (B-initial) różnymi metodami: za pomocą NaOH w temperaturze 1073K (B-3h/1073) oraz metodą hydrotermalną w temperaturze 523K (B-523/3) [H4].

Przeprowadzone badania pozwoliły na dobór optymalnych parametrów nowej metody otwierania, co oznacza minimalną stratę materiału, i jest równoważne minimalizacji emisji CO₂. Ponadto, możliwość kontroli rodzaju i ilości tlenowych grup funkcyjnych, jak również możliwość sterowania wielkością pól powierzchni, podczas otwierania CNT są niewątpliwie zaletami, pozwalającymi na optymalizację właściwości nanorurek celem ich dalszych zastosowań [H4, H10].

W obszarze zastosowania materiałów węglowych w adsorpcji niezwykle znaczenie miało poznanie mechanizmów kumulacji/uwalniania serii związków uznawanych za wzorcowe w tego typu badaniach: leków takich jak paracetamol [H6, H8, H12-13], związków biologicznie czynnych tj. fenol [H7, H10, H19] czy benzen [H9, H11, H16], oraz jeden z najtrudniejszych do opisu adsorbatów – woda [H17] co pozwoliło na określenie mechanizmów adsorpcji z fazy ciekłej na nanorurkach i w mikroporach filmów węglowych. Mechanizmy te zostały zaproponowane w oparciu o kombinację eksperymentu, opisu danych doświadczalnych oraz symulacji komputerowych [H19].

Moim zdaniem za jedną z najbardziej znaczących prac w tym obszarze można uznać pracę [H19]. W oparciu o zmierzone przeze mnie izobary adsorpcji fenolu z fazy gazowej oraz wyniki pomiarów *in-situ* FTIR możliwe było dokonanie analizy stanu cząsteczek fenolu zaadsorbowanych w mikroporach węglowych. Jest to pierwsza praca, w której dokonano takiego typu analizy w oparciu o kombinację metod eksperymentalnych i teoretycznych stosując replikę struktury badanego materiału [1].

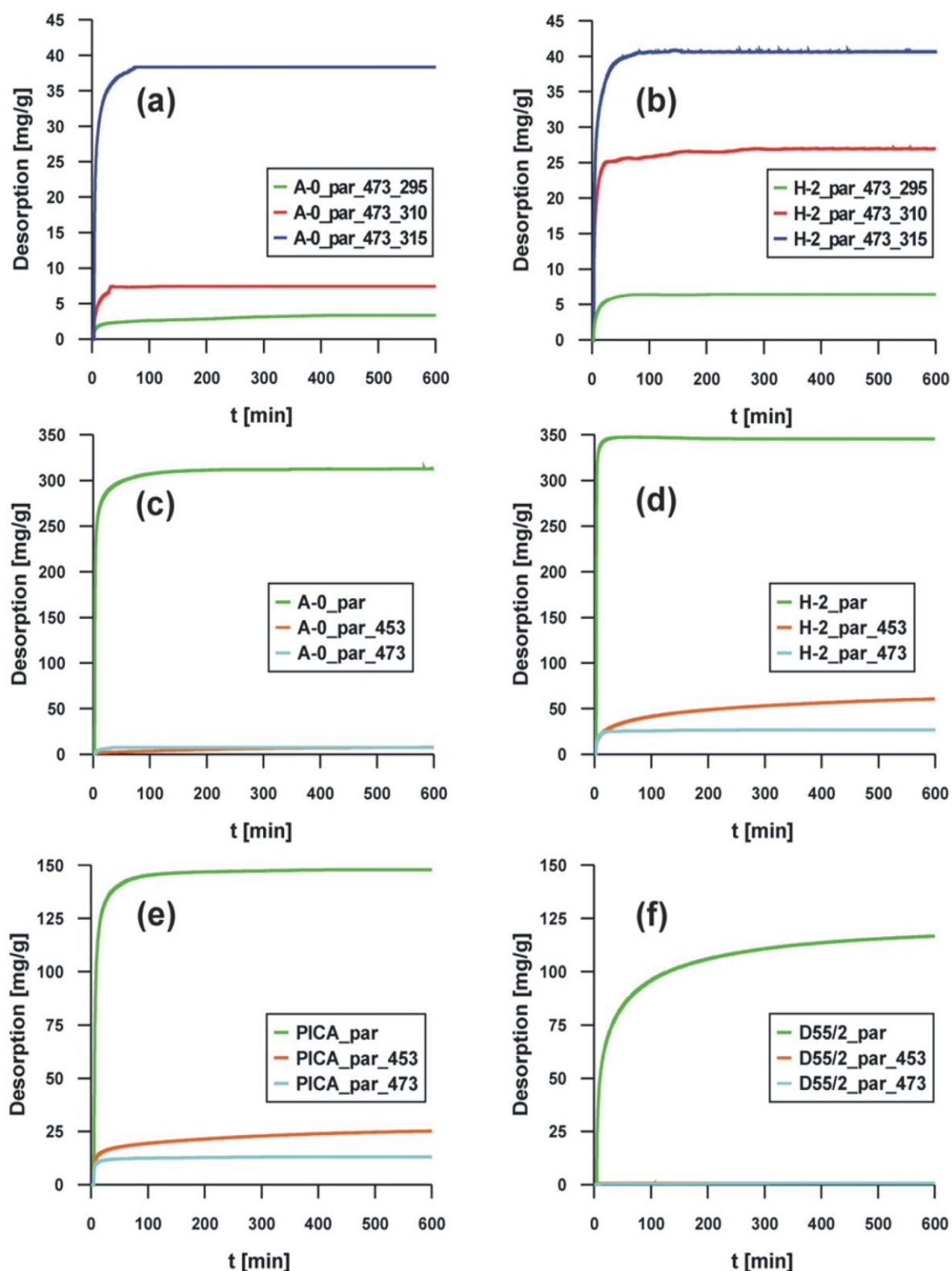
Autor wyraża nadzieję, że uzyskane wyniki stanowią wartościowy wkład w rozwój metod projektowania nowych adsorbentów i nośników leków.

W obszarze zastosowania materiałów węglowych jako nośników leków nie skupiałem się tylko i wyłącznie na poznaniu mechanizmów procesów kumulacji/uwalniania leków ale również opracowałem nową metodę preparatyki DDS - tzw. metodę HMDD (Hot Melt Drug Deposition) [H8, H12, H13]. Metoda ta jest niezwykle prosta i nie wymaga skomplikowanej aparatury, a może w przyszłości

zaowocować wieloma dodatkowymi korzyściami. Poza wymienionymi jej kolejną zaletą jest to, że otrzymane w ten sposób materiały mogą uwalniać leki w bardzo szerokim zakresie szybkości, w zależności od zastosowanych parametrów procesu syntezy (Rys.6). Dokonałem analizy wszystkich istotnych parametrów determinujących szybkość uwalniania leków w tym temperatury preparatyki DDS. Przedstawiłem również wyniki badań eksperymentalnych obrazujące ten wpływ, jak i wpływ temperatury w jakiej prowadzony jest proces uwalniania na jego szybkość [H13]. Przedstawione badania jednoznacznie wykazują, że DDS otrzymywane metodą HMDD mogą z powodzeniem być wykorzystane w terapii miejscowej np. po implantacji jako lokalny środek przeciwzapalny. Badania nad tego typu układami są przeze mnie kontynuowane.

Nanotechnologia jest obecnie bardzo popularną dziedziną, mającą coraz szersze zastosowanie również we współczesnej medycynie. Tzw. nanomedycyna opiera się na wykorzystaniu nanomateriałów jako potencjalnych „narzędzi” zarówno w diagnostyce medycznej jak również w dostarczaniu leków czy transferze genów. Dziedzina ta ma na celu m.in. wczesne rozpoznanie choroby oraz rozwijanie tzw. „celowanej” terapii przeciwnowotworowej. Terapia wydaje się być korzystna dla pacjentów, bowiem rokuje poprawą jakości życia i jego wydłużeniem. Rolę „nanonarzędzi” spełniają obok liposomów, miceli polimerowych, dendrymerów m.in. nanorurki węglowe, czy kropki kwantowe w tym również węglowe.

Otwarte, w procesie hydrotermalnym, CNT zostały wykorzystane do konstrukcji nośników leków, czyli w jednym z najbardziej obiecujących obszarów nanotechnologii (tzw. nanomedycynie). W pracach [H15, H18] oraz [P46] udowodniłem ponad wszelką wątpliwość skuteczność nowoczesnych układów dostarczania leków przeciwnowotworowych z nanorurkami węglowymi jako nośnikami. Wstępem do badań wykorzystujących materiały węglowe jako nośniki leków było dogłębne poznanie ich właściwości adsorpcyjnych [H7-12].



Rys. 6. Wpływ temperatury preparatyki DDS oraz temperatury desorpcji na szybkość uwalniania paracetamolu [H13].

Idea wypełniania wewnętrznej przestrzeni nanorurek węglowych (CNT) rozpatrywana była już w latach 90 przez grupę Greena [8] co zapoczątkowało serię badań nad możliwościami umieszczenia cytostatyków wewnątrz CNT [9,10]. Należy jednak zaznaczyć, że ten sposób dostarczania leków nie zawsze prowadzi do lepszych wyników, czyli hamowania tempa wzrostu komórek nowotworowych czy ich śmierci, w porównaniu do wolnego leku [np. 8]. Istnieje jednak szereg prac dowodzących, że zahamowanie wzrostu guza było spowodowane wysokim lokalnym stężeniem cytostatyku, naniesionego na matrycę węglową, wokół komórek nowotworowych [np. 11,12,13,14].

Niezaprzeczalnie udowodniono przydatność nanonośników węglowych w układach dostarczania leków. Odczuwalny jednak był brak systematycznego podejścia do problemu i odpowiedzi na pytanie: jakimi cechami powinien charakteryzować się materiał stosowany jako nośnik cytostatyku? Odpowiedzi na te nurtujące pytania udzieliłem w cyklu prac [H15, H18, P44-46], wykorzystując jako nośniki związek platyny (tj. cisplatyna – CDDP) modyfikowane, jednościenne nanorurki węglowe. Nie bez znaczenia jest również szeroka charakterystyka materiału na każdym etapie modyfikacji, którą dokonałem przez utlenianie hydrotermalne [H4, H10]. Cytostatyk nakładany był na sposób fizyczny, z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników [H15, H18], i chemiczny [P46] co pozwoliło na bogatą analizę porównawczą a w konsekwencji opracowanie układu dostarczania leku (DDS) o bardzo długim czasie działania.

Przydatność uzyskanych w ten sposób materiałów udowodniłem w badaniach *in-vivo* [H18]. Pokazałem, że opracowane DDS spełniają swoją rolę jako opatrunki hemostatyczne z opóźnionym działaniem onkostatycznym co ma ogromne znaczenie w chirurgii oszczędzającej narządów jamy otrzewnej. Powyższe prace [H15, H18] powstały podczas realizacji grantu NCN, którego byłem jednym z wykonawców.

Podsumowanie i najważniejsze osiągnięcia

Głównym celem prac stanowiących podstawę niniejszego wniosku habilitacyjnego, jest poszukiwanie zastosowań nowych materiałów węglowych w takich dziedzinach jak: kataliza, adsorpcja i nanomedycyna.

Do najważniejszych osiągnięć wynikających z części „katalitycznej” zaliczam:

- wyjaśnienie wysokiej aktywności katalitycznej filmów węglowych w procesie redukcji tlenków azotu [H1, H2, H14],
- określenie wpływu jaki wywołuje obecność tlenków azotu na adsorpcję tlenku siarki(IV) [H2],
- określenie roli matrycy węglowej w procesie deNO_x [H1, H2, H14],
- udowodnienie, że matryca węglowa pełni rolę aktywnego reagenta, a nie tylko nośnika o dobrze rozwiniętej powierzchni [H1, H2, H14].

Do najważniejszych osiągnięć wynikających z części „adsorpcyjnej” zaliczam:

- opracowanie nowej metody syntezy nowych sferycznych adsorbentów węglowych [H3, H6],
- opracowanie nowych metod modyfikacji właściwości sorpcyjnych nanorurek węglowych [H7-11],
- opracowanie nowej, skutecznej metody otwierania nanorurek węglowych [H4, H10],
- określenie wpływu krzywizny powierzchni nanorurek węglowych na ich właściwości sorpcyjne [H5, H17, H16],
- opisanie mechanizmu adsorpcji cząsteczek-sond i wzorców tj. benzen, fenol czy woda na nanorurkach węglowych [H9, H11, H16, H17] bądź, filmie węglowym [H19].

Do najważniejszych osiągnięć wynikających z części dotyczącej konstrukcji układów dostarczania leków zaliczam:

- opracowanie nowej metody konstruowania układów dostarczania leków w tzw. HMDD (Hot Melt Drug Deposition) [H8, H12, H13],

- opracowanie metody syntezy nowych układów dostarczania leków, w tym również cytostatyków [H15, H18],
- wykazanie, w badaniach *in-vivo*, skuteczności opracowanych DDS spełniających rolę opatrunków hemostatycznych z opóźnionym działaniem onkostatycznym [H18].

Dalsze plany badawcze

Tematyka mieszcząca się w obszarze moich obecnych zainteresowań naukowo-badawczych dotyczy syntezy i charakterystyki nowych struktur metaloorganicznych, które będą wykorzystywane jako nośniki nowoczesnych leków przeciwnowotworowych. W ramach tej tematyki jestem jednym z wykonawców grantu NCN („Nowe związki MOF jako degradowalne nanokontenery inhibitorów kinaz tyrozynowych w nowoczesnej terapii przeciwnowotworowej” 2015/17/B/ST5/01446). Podjęta przeze mnie tematyka obejmuje w dalszym ciągu obszar adsorpcji i nanomedycyny, choć wykracza poza prowadzone dotychczas badania z wykorzystaniem nośników węglowych.

W dalszej perspektywie moje zamierzenia badawcze skupiają się wokół wykorzystania materiałów zarówno węglowych jak i MOF jako nośników enzymów. W obrębie tej tematyki interesuje mnie w szczególności możliwość konstruowania układów przekraczających swobodnie bariery biologiczne organizmu w tym barierę krew-mózg.

7. Przebieg kariery naukowej wraz z omówieniem pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Moja praca naukowa rozpoczęła się na studiach doktoranckich (Wydział Chemii, UMK), gdy zostałem włączony do badań prowadzonych przez dr hab. Jerzego Zawadzkiego w Zakładzie Podstaw Chemii UMK. W trakcie studiów zaangażowałem się w badania prowadzone przez dr hab. Zawadzkiego nad mechanizmami reakcji z wykorzystaniem badań spektralnych FTIR [P1-P10]. Dzięki współpracy w programie Jimelage w ramach badań polsko-francuskich miałem okazję pracować w międzynarodowej grupie badawczej współpracując m.in. z prof. Weberem czy prof. Azambre. Skutkiem tej współpracy były liczne komunikaty na międzynarodowych konferencjach oraz praca [P2].

Moja praca badawcza skupiała się na zastosowaniu filmów węglowych [P1,P5] w badaniach mechanizmów reakcji katalitycznego rozkładu tlenku azotu(II) za pomocą NH_3 . Ta tematyka zaowocowała szeregiem publikacji stanowiących podstawę mojego doktoratu, który obroniłem z wyróżnieniem w lutym 2003 roku. Pracę, w charakterze asystenta, podjąłem na Wydziale Chemii UMK w 2002 roku. W tym czasie kontynuowałem badania z wykorzystaniem metod spektralnych w określaniu mechanizmów reakcji. W 2004 roku rozpocząłem również starania o wyjazd na staż podoktorski do jednego z wiodących ośrodków naukowych w Europie. W 2004 roku, uzyskałem stypendium Region Rhone Alpe na 10-miesięczny pobyt podoktorski w grupie dr Patricka Gelin w Claude Bernard Universite, Lion (Francja). Ten czas poświęciłem na intensywne pogłębianie wiedzy na temat badań katalitycznych. W grupie dr. Gelin miałem okazję uczyć się od wielu jego utalentowanych współpracowników, m.in. Garbowski, Kaddouri, Puzenat. W wyniku tej współpracy ukazała się praca [P11].

Kolejnym zamierzeniem było wykorzystanie nabytych umiejętności w badaniach nad nowymi strukturami materiałów węglowych. W tym celu od 2008 roku rozpocząłem współpracę w grupie prof. Artura Terzyka. W trakcie pracy, której ważniejszymi efektami były doniesienia [P21, P25, P26, P27, P41, P47] wykorzystałem swoje nabyte wcześniej umiejętności i doświadczenia w syntezie i modyfikacji nowych

materiałów węglowych tj. nanorurki węglowe, tzw. węgle hydrotermalne, czy sferyczne adsorbenty węglowe.

W 2007 roku rozpocząłem współpracę z zespołem prof. Puziy. We wspólnie realizowanym projekcie zajmowałem się badaniami NMR fosforowanych sferycznych materiałów węglowych. Efektem tego była praca [P18] cytowana 196 razy³.

Doświadczenia naukowe zebrane w poprzednich latach pozwoliły na rozpoczęcie badań nad zastosowaniami biomedycznymi materiałów węglowych. Brałem udział w pracach nad optymalizacją procesu adsorpcji HMD (Hot Melt Deposition) leków na nanostrukturalnych matrycach węglowych. Badania w sposób naturalny pokierowały się w stronę nanorurek węglowych dekorowanych cytostatykami, co było tematem grantu NCN („Nowe nośniki leków w celowanej terapii przeciwnowotworowej”, 2011/01/B/ST5/01192), którego byłem jednym z wykonawców. Efektem tych badań była seria prac nie tylko tych omówionych w poprzednim rozdziale lecz również prace [P45, P46].

Współpraca z prof. G. Rychlickim zaowocowała zbudowaniem bardzo czułego, cieczowego kalorymetru przepływowego oraz modyfikację kalorymetru immersyjnego. Wyniki tych starań znacząco uatrakcyjniły charakterystykę badanych materiałów [np. H16, P48].

Wykorzystanie nowych nośników takich jak węglowe kropki kwantowe, nanocebunki czy tlenek grafenu są kolejnym przedmiotem moich badań. Właściwości tych nośników (m. in. znaczna biokompatybilność) umożliwiają ich zastosowanie do immobilizowania leków, enzymów, genów czy nawet komórek. Należy sądzić, że układy te będą w najbliższej przyszłości użyte w terapiach enzymatycznych i genowych.

³ Scopus 18.11.2016

Lista publikacji naukowych w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JRC):

- P1** A.P. Terzyk, P.A. Gauden, J. Zawadzki, G. Rychlicki, M. Wiśniewski, P. Kowalczyk, Toward the Characterisation of Microporosity of Carbonaceous Films, *J. Coll. Interf. Sci.*, 243 (2001) 183.
- P2** J. Zawadzki, M. Wiśniewski, J. Weber, O. Heintz, B. Azambre, IR Study of Adsorption and Decomposition of Propan-2-ol on Carbon and Carbon-Supported Catalyst, *Carbon*, 39 (2001) 187.
- P3** J. Zawadzki, M. Wiśniewski, K. Skowrońska, Adsorption and Catalytic Reduction of NO with Methanol over Carbon and Carbon-supported Catalysts, *Appl. Catal. B: Environm.*, 35 (2002) 255.
- P4** J. Zawadzki, M. Wiśniewski, Carbon Films as a Model Material in Catalytic NH_3/O_2 Reaction - in Situ FTIR Study, *Fuel Processing Technol.*, 77-78, 389 (2002);
- P5** J. Zawadzki, M. Wiśniewski, ^{13}C NMR Study of Cellulose Thermal Treatment, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 62 (2002) 111.
- P6** J. Zawadzki, M. Wiśniewski, Adsorption and Decomposition of NO on Carbon and Carbon-supported Catalysts, *Carbon*, 40 (2002) 119.
- P7** J. Zawadzki, M. Wiśniewski, In Situ Characterization of Interaction of Ammonia with Carbon Surface in Oxygen Atmosphere, *Carbon*, 41 (2003) 2257.
- P8** J. Zawadzki, M. Wiśniewski, K. Skowrońska, Heterogeneous Reactions of NO_2 and NO-O_2 on the Surface of Carbons, *Carbon*, 41 (2003) 235.
- P9** M. Wiśniewski, J. Zawadzki, In Situ FTIR Study of the Reduction of NO with H_2 in the Presence of O_2 over Carbon Supported Pt Catalyst, *Catal. Lett.*, 85 (2003) 189.
- P10** M. Wiśniewski, J. Zawadzki, Reduction of NO by H_2 on Carbon Film Supported Ni Catalysts - in Situ FTIR Study, *Catal. Lett.*, 94 (2004) 135.
- P11** M. Wiśniewski, A. Boréave, P. Gélin, Catalytic CO_2 Reforming of Methane over $\text{Ir/Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$, *Catal. Comm.*, 6 (2005) 596.
- P12** P. A. Gauden, A. P. Terzyk, G. Rychlicki, S. Furmaniak, R. P. Wesołowski, M. Wiśniewski, P. Kowalczyk, Mechanisms of Water Adsorption on Carbons, *Water Encyclopedia*, Vol. 4: Oceanography; Meteorology; Physics and Chemistry; Water Law; and Water History, Art, and Culture, Wiley, 400 - 404, 2005
- P13** M. Wiśniewski, P.A. Gauden, Pearson's Hard-soft Acid-base Principle as a Means to Interpret the Reactivity of Carbon Materials, *Adsorption Sci. Technol.*, 24 (2006) 389.
- P14** A.P. Terzyk, M. Ćwiertnia, M. Wiśniewski, P.A. Gauden, G. Rychlicki, G.S. Szymański, Impact of the Interaction with the Positive Charge in Adsorption of Benzene and Other Organic Compounds from Aqueous Solutions on Carbons, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 4006.
- P15** J. Zawadzki, M. Wiśniewski, An Infrared Study of the Behavior of SO_2 and NO_x over Carbon and Carbon-supported Catalysts, *Catalysis Today*, 119 (2007) 213.
- P16** P.A. Gauden, M. Wiśniewski, CO_2 Sorption on Substituted Carbon Materials. A Computational Chemistry Studies, *Appl. Surface Sci.* (special issue - ISSHAC-6), 253 (2007) 5726.

- P17** A.P. Terzyk, M. Wiśniewski, P.A. Gauden, G. Rychlicki, S. Furmaniak, Carbon Surface Chemical Composition in Paranitrophenol Adsorption Determined at the Real Oxidic and Anoxic Conditions, *J. Coll. Interf. Sci.*, 320 (2008) 40.
- P18** A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, R.P. Socha, J. Gurgul, M. Wiśniewski, XPS and NMR Studies of Phosphoric Acid Activated Carbons, *Carbon*, 46 (2008) 2113.
- P19** M. Wiśniewski, A. Pacholczyk, G. Rychlicki, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, One-step Steam Pyrolysis Preparation and Characterization of Spherical Carbon Adsorbents Obtained from Ion Exchange Resins, *Adsorption Sci. Technol.*, 26 (2008) 407.
- P20** M. Wiśniewski, A.P. Terzyk, Y. Hattori, K. Kaneko, F. Ogino, B. Kruszka, Hydrothermal Opening of Multiwall Carbon Nanotube with H₂O₂ Solution, *Chem. Phys. Lett.*, 482 (2009) 316.
- P21** M. Wiśniewski, P.A. Gauden, The HSAB Principle as a Means to Interpret the Reactivity of Carbon Nanotubes, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 4782.
- P22** M. Wiśniewski, G. Rychlicki, A. Arcimowicz, Experimental and Theoretical Estimations of the Polar Force Contributions to the Heat of Immersion of Carbon Nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 485 (2010) 331.
- P23** P.A. Gauden, M. Wiśniewski, Studies of the Reactivity of Carbon Nanotubes Towards Alkali Cations Basing on the HSAB Theory, *Catalysis Today*, 150 (2010) 147.
- P24** S. Furmaniak, A.P. Terzyk, G. Rychlicki, M. Wiśniewski, P.A. Gauden, P. Kowalczyk, K.M. Werengowska, K. Dulcka, The System of Carbon Tetrachloride and Closed Carbon Nanotubes Analyzed by a Combination of Molecular Simulations, Analytical Modeling, and Adsorption Calorimetry, *J. Coll. Interf. Sci.*, 349 (2010) 321.
- P25** S. Furmaniak, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P.J.F. Harris, M. Wiśniewski, P. Kowalczyk, Simple Model of Adsorption on External Surface of Carbon Nanotubes - a New Analytical Approach Basing on Molecular Simulation Data, *Adsorption*, 16 (2010) 197.
- P26** M. Wiśniewski, A. Pacholczyk, A.P. Terzyk, G. Rychlicki, New Phosphorus-Containing Spherical Carbon Adsorbents as Promising Materials in Drug Adsorption and Release, *J. Coll. Interf. Sci.*, 354 (2011) 891.
- P27** A. Pacholczyk, A.P. Terzyk, M. Wiśniewski, P.A. Gauden, R.P. Wesółowski, S. Furmaniak, A. Szczeń, E. Chibowski, B. Kruszka, Phenol Adsorption on Closed Carbon Nanotubes, *J. Coll. Interf. Sci.*, 361 (2011) 288.
- P28** M. Kwiatkowski, M. Wiśniewski, A. Pacholczyk, The Application of the Fast Multivariant Fitting Procedure of the LBET Models to the Analysis of Carbon Foams Prepared by Various Methods from Furfuryl Alcohol, *Colloids Surf. A*, Vol. 385 (2011) 72.
- P29** A.P. Terzyk, A. Pacholczyk, M. Wiśniewski, P.A. Gauden, Enhanced Adsorption of Paracetamol on Closed Carbon Nanotubes by Formation of Nanoaggregates. Carbon Nanotubes as Potential Materials in Hot-Melt Drug Deposition - Experiment and Simulation, *J. Coll. Interf. Sci.*, 376 (2012) 209.
- P30** M. Wiśniewski, S. Furmaniak, P. Kowalczyk, K.M. Werengowska, G. Rychlicki, Thermodynamic of Benzene Adsorption on Oxidized Carbon Nanotubes - Experimental and Simulation Studies, *Chem. Phys. Lett.*, 538 (2012) 93.

- P31** M. Wiśniewski, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, K. Kaneko, Y.Y. Hattori, Removal of Internal Caps During Hydrothermal Treatment of Bamboo-Like Carbon Nanotubes and Application of Tubes in Phenol Adsorption, *J. Coll. Interf. Sci.*, 381 (2012) 36.
- P32** M. Kwiatkowski, M. Wiśniewski, G. Rychlicki, The Numerical Analysis of the Spherical Carbon Adsorbents Obtained from Ion-Exchange Resins in One-Step Steam Pyrolysis, *Appl. Surface Sci.*, 259 (2012) 13.
- P33** M. Wiśniewski, P.A. Gauden, A.P. Terzyk, P. Kowalczyk, A. Pacholczyk, S. Furmaniak, Detecting Adsorption Space in Carbon Nanotubes by Benzene Uptake, *J. Coll. Interf. Sci.*, 391 (2013) 74.
- P34** A.P. Terzyk, M. Wiśniewski, K. Dulcka, A. Bielicka, P.A. Gauden, S. Furmaniak, K. Werengowska-Ciećwierz, Carbon Nanotubes as Potential Material for Drug Delivery - Experiment and Simulation, *Adsorption*, 19 (2013) 269.
- P35** P.A. Gauden, A.P. Terzyk, S. Furmaniak, M. Wiśniewski, P. Kowalczyk, A. Bielicka, W. Zieliński, Porosity of Closed Carbon Nanotubes Compressed Using Hydraulic Pressure, *Adsorption*, 19 (2013) 785.
- P36** A. Bielicka, M. Wiśniewski, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, S. Furmaniak, K. Roszek, P. Kowalczyk, A. Bieniek, Carbon Materials as New Nanovehicles in Hot-Melt Drug Deposition, *J. Phys.: Cond. Matt.*, 25 (2013) 355002.
- P37** B. Kruska, A.P. Terzyk, M. Wiśniewski, P.A. Gauden, M. Szybowski, Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanotube Forests on Copper catalyst, *Materials Research Express*, 1 (2014) 035040.
- P38** M. Wiśniewski, Mechanistic Aspects of N₂O Decomposition Over Carbon Films and Carbon-Film-Supported Catalysts, *Catal. Lett.* 144 (2014) 633.
- P39** K. Werengowska-Ciećwierz, M. Wiśniewski, A.P. Terzyk, N. Gurtowska, J. Olkowska, T. Kloskowski, T.A. Drewna, U. Kielkowska, S. Drużyński, Nanotube - Mediated Efficiency of Cisplatin Anticancer Therapy, *Carbon*, 70 (2014) 46.
- P40** P. Kowalczyk, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, S. Furmaniak, M. Wiśniewski, A. Burian, Ł. Hawelek, K. Kaneko, A.V. Neimark, Carbon Molecular Sieves: Reconstruction of Atomistic Structural Models with Experimental Constraints, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 12996.
- P41** S. Furmaniak, M. Wiśniewski, K. Werengowska-Ciećwierz, A.P. Terzyk, K. Hata, P.A. Gauden, P. Kowalczyk, M. Szybowski, Water at Curved Carbon Surface - Mechanisms of Adsorption Revealed by First Calorimetric Study, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 2703.
- P42** M. Nowacki, M. Wiśniewski, K. Werengowska-Ciećwierz, A.P. Terzyk, T. Kloskowski, A. Marszałek, M. Bodnar, M. Pokrywczyńska, Ł. Nazarewski, K. Pietkun, A. Jundziłł, T. Drewna, New Application of Carbon Nanotubes in Haemostatic Dressing Filled with Anticancer Substance, *Biomed. Pharmacother.* 69 (2015) 349.
- P43** M. Wiśniewski, K. Werengowska-Ciećwierz, A.P. Terzyk, New Findings on the Influence of Carbon Surface Curvature on Energetics of Benzene Adsorption from Aqueous Solutions, *Chem. Phys. Lett.*, 619 (2015) 219.
- P44** K. Werengowska-Ciećwierz, M. Wiśniewski, A.P. Terzyk, S. Furmaniak, The Chemistry of Bioconjugation in Nanoparticles-Based Drug Delivery System, *Adv. Condens. Matt. Phys.*, 2015 (2015) 198175.
- P45** K. Werengowska-Ciećwierz, M. Wiśniewski, A.P. Terzyk, K. Roszek, J. Czarnecka, P. Bolibok, G. Rychlicki, Conscious Changes of Carbon Nanotubes

Cytotoxicity by Manipulation with Selected Nanofactors, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 176 (2015) 730.

P46 M. Nowacki, M. Wiśniewski, K. Werengowska-Ciecwierz, K. Roszek, J. Czarnecka, I. Łakomska, T. Kloskowski, D. Tyloch, R. Debski, K. Pietkun, M. Pokrywczynska, D. Grzanka, R. Czajkowski, G. Drewa, A. Jundziłł, J.K. Agyin, S.L. Habib, A.P. Terzyk, T. Drewa, Nanovehicles as a novel target strategy for hyperthermic intraperitoneal chemotherapy: A multidisciplinary study of peritoneal carcinomatosis, *Oncotarget* 6 (2015) 22776.

P47 M. Wiśniewski, S. Furmaniak, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk, Properties of Phenol Confined in Realistic Carbon Micropore Model: Experiment and Simulation, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 19987.

P48 S. Furmaniak, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, J. Włoch, P. Kowalczyk, K. Werengowska-Ciecwierz, M. Wiśniewski, P.J.F. Harris, To What Extent Can Mutual Shifting of Folded Carbonaceous Walls in Slit-Like Pores Affect Their Adsorption Properties?, *J. Phys.: Condens. Matt.*, 2016 (2016) 015002.

P49 A. Bieniek, A.P. Terzyk, M. Wiśniewski, Terminologia i nomenklatura sieci metalo-organicznych : artykuł dyskusyjny, *Przem. Chem.*, 94 (2015) 2203.

P50 A.P. Terzyk, S. Furmaniak, M. Wiśniewski, K. Werengowska, P.A. Gauden, P. Kowalczyk, New Findings on the Influence of Carbon Surface Curvature on Energetics of Benzene Adsorption from Gaseous Phase, *Chem. Phys. Lett.*, 645 (2016) 163.

P51 Kruska, B., Wiśniewski, M., Terzyk, A.P. Phenol adsorption on different nano-sized carbon materials: first comparative study *Adsorption* 22 (2016) 437.

Literatura cytowana:

[1] P. Kowalczyk, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, S. Furmaniak, M. Wiśniewski, A. Burian, Ł. Hawelek, K. Kaneko, A.V. Neimark, Carbon Molecular Sieves: Reconstruction of Atomistic Structural Models with Experimental Constraints, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 12996.

[2] J.N. Armor, Catalytic solutions to reduce pollutants, *Catal. Today* 38 (1997) 163.

[3] E. Raymundo-Pinero, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Temperature programmed desorption study on the mechanism of SO₂ oxidation by activated carbon and activated carbon fibres, *Carbon* 39 (2001) 231.

[4] A. P. Terzyk, Adsorption of biologically active compounds from aqueous solutions on to commercial unmodified activated carbons. Part IV. Do the properties of amphoteric carbon surface layer influence paracetamol adsorption at the acidic pH?, *Adsorption Sci. & Technol.*, 21 (2003) 93.

[5] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chem. Phys. Carbon* 27 (2001) 227.

-
- [6] A.P. Terzyk, Adsorption of biologically active compounds from aqueous solutions on to commercial unmodified carbons. Part VI. The mechanism of physical and chemical adsorption of acetanilide, *Ads. Sci. & Techn.* 22 (2004) 353.
- [7] E. Raymundo-Pinero, T. Cacciaguerra, P. Simon, F. Beguin, A single step process for the simultaneous purification and opening of multiwalled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 412 (2005) 184.
- [8] S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.J.F. Harris, M.L.H. Green, A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature* 372 (1994) 159.
- [9] C. Fabbro, H. Ali-Boucetta, T.D. Ros, K. Kostarelos, A. Bianco, M. Prato, Targeting carbon nanotubes against cancer. *Chem. Commun.* 48 (2012) 3911.
- [10] T. Panczyk, A. Jagusiak, G. Pastorin, W.H. Ang, J. Narkiewicz-Michalek, Molecular dynamics study of cisplatin release from carbon nanotubes capped by magnetic nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 17327.
- [11] C. Tripisciano, K. Kraemer, A. Taylor, E. Borowiak-Palen, Singlewall carbon nanotubes based anticancer drug delivery system. *Chem. Phys. Lett.* 478 (2009) 200.
- [12] K. Ajima, T. Murakami, Y. Mizoguchi, K. Tsuchida, T. Ichihashi, S. Iijima, et al. Enhancement of in vivo anticancer effects of cisplatin by incorporation inside single-wall carbon nanohorns. *ACS Nano* 2 (2008) 2057.
- [13] A. Guven, I.A. Rusakova, M.T. Lewis, L.J. Wilson, Cisplatin@UStube carbon nanocapsules for enhanced chemotherapeutic delivery. *Biomaterials* 33 (2012) 1455.
- [14] C. Tripisciano, S. Costa, R.J. Kalenczuk, E. Borowiak-Palen, Cisplatin filled multiwalled carbon nanotubes – a novel molecular hybrid of anticancer drug container, *Eur. Phys. J. B* 75 (2010) 141.



Marek Wiśniewski