

## Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-16-0369****Fyzikálne vlastnosti organických látok a vody uväznených v mezopóroch anorganických matric**Zodpovedný riešiteľ **RNDr. Ondrej Šauša, CSc.**Príjemca **Fyzikálny ústav SAV**

### Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Fyzikálny ústav SAV a Ústav polymérov SAV.

### Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Centro de Física de Materiales, CSIC-UPV/EHU, Paseo Manuel de Lardizabal 5, 20018 San Sebastián, Spain - spolupráca v oblasti BDS

Experimental Physics V, CECM, University of Augsburg, D-861 35 Augsburg, Germany - spolupráca v oblasti low-T DSC

Institute of Macromolecular Chemistry of CAS, CZ-162 06 Prague, Czech Republic - spolupráca v oblasti low-T DSC

IA&amp;E, Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia - spolupráca v oblasti DLS

Dipartimento MIFT, Sezione di Fisica, Università di Messina, Viale F. Stagno, d'Alcontres 31, I-98166 Messina, Italy - spolupráca v oblasti teoretického popisu prechodových fenoménov

Department of Surface Engineering, The John Paul II Catholic University of Lublin, Lublin, Poland – spolupráca v oblasti využitia zadržiavacích matric pre biosenzory a PALS

Institute of Physics, Maria Curie-Skłodowska University, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 5, 20-031 Lublin, Poland – spolupráca v oblasti využitia zadržiavacích matric pre biosenzory a PALS

Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Radvilenu Rd. 19, 50254 Kaunas, Lithuania – spolupráca v oblasti využitia zadržiavacích matric pre biosenzory

### Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

Neboli plánované.

### Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

Výber 20 CC publikácií:

1. O. Šauša, M. Lukešová, H. Švajdlenková and J. Bartoš. Free-Volume Evolution of 1-Propanol Confined in Various Filled Regular Mesopores of SBA-15 Matrix. Acta Physica Polonica A 132, 1572-1574 (2017).

2. J. Bartoš, C. Corsaro, D. Mallamace, H. Švajdlenková, M. Lukešová. ESR evidence of the

- dynamic crossover in the supercooled liquid states of a series of solid n – alkanes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 11145-11151 (2018).
3. I. Maňko, O. Šauša, K. Čechová, K. Jesenák. Study of water in Ca-montmorillonite by thermal analysis and positron annihilation lifetime spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 133, 247–254 (2018).
  4. J. Bartoš, O. Šauša, H. Švajdlenková, I. Maňko, K. Čechová. Bulk and confined n-alkanes: n-undecane in unmodified vs. modified silica gels by positron annihilation lifetime spectroscopy and electron spin resonance techniques. *Journal of Non-Crystalline Solids* 511, 1-9 (2019).
  5. M. Lukešová, H. Švajdlenková, D. Reuter, S. Valic, A. Loidl, J. Bartoš. Spin probe interaction and mobility in confined cyclohexane: Effects of pore size and pore surface composition of silica gel matrices. *Chemical Physics Letters* 735, art. no. 136756, [7] p. (2019).
  6. T. Kavetsky, O. Smutok, O. Demkiv, S. Kasetaitė, J. Ostrauskaite, H. Švajdlenková, O. Šauša, K. Zubrytska, N. Hoivanovich, M. Gonchar. Dependence of operational parameters of laccase-based biosensors on structure of photocross-linked polymers as holding matrixes. *European Polymer Journal* 115, 391-398 (2019).
  7. K. Čechová, I. Maňko, J. Rusnák, H. Švajdlenková, I. Klíbk, J. Lakota, O. Šauša. Microstructural free volume and dynamics of cryoprotective DMSO-water mixtures at low DMSO concentration. *RSC Advances* 9, 34299-34310 (2019).
  8. I. Maňko, O. Šauša, K. Čechová, I. Novák, H. Švajdlenková, D. Berek, M. Pecz. Porous carbon fibers prepared from cellulose. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 138, 1997-2004 (2019).
  9. J. Bartoš, H. Švajdlenková, O. Šauša. Molecular probe dynamics and free volume heterogeneities of n-propanol confined in a regular MCM- 41 matrix by ESR and PALS. *RSC Advances* 10, 2283 – 2294 (2020).
  10. J. Bartoš, H. Švajdlenková, S. Arese-Igor, A. Kleinová, A. Alegría. Dynamics of Confined short-chain alkanol in MCM-41 by Dielectric Spectroscopy: Effects of matrix and system Treatment and Filling Factor. *Polymers* 12, 610-1-17 (2020).
  11. A. Opálková-Šišková, T. Dvorák, T. Šimonová-Baranziová, E. Šimon, A. Eckstein-Andicsová, H. Švajdlenková, A. Opálek, P. Krížik, M. Nosko. Simple and eco-friendly route from agro-food waste to water pollutants removal. *Materials* 13, 5424-1-21 (2020).
  12. S. Capponi, F. Alvarez, D. Račko. Free volume in a PVME polymer-water solution. *Macromolecules* 53, 4770-4782 (2020).
  13. T. Kavetsky, O. Smutok, O. Demkiv, I. Maňko, H. Švajdlenková, O. Šauša, I. Novák, D. Berek, K. Čechová, M. Pecz, O. Nykolaishyn-Dytso, R. Wojnarowska-Nowak, D. Broda, M. Gonchar, B. Zgardzińska. Microporous carbon fibers as electroconductive immobilization matrixes: Effect of their structure on operational parameters of laccase-based amperometric biosensor. *Mater. Sci. Eng. C* 109, 110570-1-8 (2020).
  14. T. Kavetsky, Y. Kukhazh, K. Zubrytska, O. Smutok, O. Demkiv, M. Gonchar, O. Šauša, H. Švajdlenková, S. Kasetaitė, J. Ostrauskaite, V. Boev, V. Ilcheva, T. Petkova. Controlling the network properties of polymer matrices for improvement of amperometric enzyme biosensors: Contribution of positron annihilation. *Acta Phys. Pol., A* 137, 246-249 (2020).
  15. J. Bartoš, H. Švajdlenková. Bulk and confined alkanol by spin probe ESR: Effects of pore topology pore size and pore surface composition on n-propanol in a series of nanoporous silica-based matrices. *J. Non-Cryst. Solids* 557, 120647 (2021).
  16. J. Bartoš, O. Šauša, M. Vyroubalová, I. Maňko, H. Švajdlenková. Bulk and confined structural isomers in regular MCM-41-SIL matrix as seen by extrinsic probes via ESR and PALS: n-butanol vs. t-butanol. *J. Phys. Chem. C* 125, 15795-15811 (2021).
  17. H. Švajdlenková, O. Šauša, S.V. Adichtchev, N.V. Surovtsev, V.N. Novikov and J. Bartoš. Free volume and relaxation-dynamic aspects of spin probe TEMPO mobility in polymeric glass-former: cis-1,4-poly(isoprene). *Polymers* 13, 294 (2021).
  18. M. Goździuk, B. Zgardzińska, T. Kavetsky, K. Zubrytska, O. Smutok, O. Šauša, M. Lebedevaite, J. Ostrauskaite, A. Kiv. Nanostructure research and amperometric testing to determine the detection capabilities of biopolymer matrices based on acrylated epoxidized soybean oil. *Acta Phys. Pol., A* 139, 432-437 (2021).
  19. T. Kavetsky, V. Boev, V. Ilcheva, Y. Kukhazh, O. Smutok, L. Pan'kiv, O. Šauša, H. Švajdlenková, D. Tatchev, G. Avdeev, E. Gericke, A. Hoell, S. Rostamnia, T. Petkova. Structural and free volume characterization of sol-gel organic-inorganic hybrids, obtained by

co-condensation of two ureasilicate stoichiometric precursors. J. Appl. Polym. Sci. 138, e50615(1-10) (2021).

20. O. Smutok, T. Kavetsky, T. Prokopiv, R. Serkiz, R. Wojnarowska-Nowak, O. Šauša, I. Novák, D. Berek, A. Melman, M. Gonchar. New micro/nanocomposite with peroxidase-like activity in construction of oxidases-based amperometric biosensors for ethanol and glucose analysis. Anal. Chim. Acta 1143, 201-209 (2021).

### **Uplatnenie výsledkov projektu**

-Z hľadiska základného výskumu projekt umožnil získanie veľkého množstva experimentálnych údajov, predovšetkým voľnoobjemových, ESR a termoanalytických dát pre konkrétne modelové uväznené a bulkové systémy. Tieto sú k dispozícii pre ďalšie výskumné skupiny vo svete a zároveň slúžia ako významná domáca databáza pre budúce projekty.

-Výskum uväznenej vody za prítomnosti látok, ktoré potláčajú kryštalizáciu je dôležitý pre objasnenie mnohých javov v zložitých biologických systémoch ako sú bunky a tkanivá počas ich zmrazovania. Dosiahnuté výsledky projektu umožňujú lepšie pochopiť procesy a javy pri uchovávaní živých buniek pri veľmi nízkych teplotách. Doterajšie štúdie projektu ukazujú potrebu prejsť od veľmi jednoduchých modelových systémov anorganických tvrdých matric k organickým "soft" matriciam (lipozómy apod.). Výsledky v tejto oblasti výskumu majú vysoký aplikačný potenciál.

- Výskum uväznených organických látok zmapoval reprezentatívne organiká troch základných interakčných typov od nepolárnych cez aprotické polárne až po protické polárne média vo veľkej sérii anorganických matric. Tento výskum má podstatný metodologický význam v oblasti potenciálnej aplikácie externej molekulárnej prípravovej ESR techniky pri štúdiu rôznych uväznených organických médií v rozličných anorganických matriciach.

-Voľnoobjemové a sorpčné štúdie na vysokoporéznych uhlíkových matriciach a matriciach s vysokým špecifickým povrchom poukazujú na ich využitie ako vhodné nosné matrice alebo kompozity na sorbovanie nebezpečných látok z vodného prostredia. V tejto téme sa bude pokračovať v rozšírenej forme v samostatnom projekte.

-Mnohé prístupy a techniky použité v projekte umožnili rozšírenie medzinárodnej spolupráce v oblasti biosenzorov (štúdium voľnoobjemových vlastností zadržiavacích matric pre enzýmy a sorpčné vlastnosti týchto matric). Význam tohto projektu spočíval aj vo využití špičkovej prístrojovej techniky v rámci European Soft Matter Infrastructure (EUSMI) programu.

-Parciálne výsledky projektu už počas jeho riešenia iniciovali nové projekty so špecializovaným zameraním, ktoré rozširujú oblasť pôvodného zamerania (VEGA 2/0134/21, uväznená voda a kryoprotektíva, VEGA-2/0166/22, uhlíkové vlákna a uhlíkové materiály s vysokou sorpčnou schopnosťou, VEGA 2/0005/20 -polyméry v uväznení)

### **Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)**

Zo systematického štúdia série organických médií rôzneho tvaru a interakčného typu uväznených v anorganických matriciach s rôznou topológiou, veľkosťou a chemickým zložením pórov pomocou ESR sa získali základné poznatky o potenciáli tejto špeciálnej techniky pri mikroskopickej charakterizácii priestorovo-limitovaných sústav. Tieto informácie metodologickej podstaty môžu byť cielene využité pri riešení rozličných problémov fyzikálnej chémie a chemickej fyziky ďalších hybridných systémov. Voľnoobjemové štúdie vybraných modelových uväznených systémov robené pomocou pozitroniovej sondy priniesli nové pohľady na správanie sa molekúl v širokom teplotnom rozsahu v porovnaní s bulkom a umožnili stanoviť rozdiely medzi nimi a to pri rôznych stupňoch zaplnenia pórov ako aj pri rôznych fyzikálnochemických vlastnostiach matric. Technika PALS umožnila študovať procesy sorpcie a desorpcie molekúl v rôznych typoch matric, čo prinieslo nový pohľad na zmeny samotnej matrice v prípade soft-matric alebo umožnilo sledovať kvalitu zaplnenia pórov médium. Kombinované PALS a DSC štúdie modelových kryoprotektív na báze DMSO, ukázali v prítomnosti lipozómov, ako jednoduchých modelov bunkových membrán, potlačenie kryštalizácie a načrtli možné mechanizmy ochrany bunkových membrán pred poškodením kryštálmi ľadu pri nízkych teplotách. Toto má veľký význam pri uchovávaní živých buniek pri veľmi nízkych teplotách. Vzájomné prepojenie techník PALS, DSC, ESR, matematického modelovania a simulácií MD zároveň prinieslo komplexnejší obraz o

študovaných javoch v uväznených sústavách. Hlavné ciele projektu boli splnené, pričom projekt svojimi parciálnymi výsledkami inicioval ďalšie nové rozšírené štúdie týkajúce sa poréznych matric a uväznenia formou 3 nových projektov a rozšíril medzinárodnú spoluprácu o niektoré témy týkajúce sa uväznených systémov v oblasti biosenzorov.

**Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)**

From a systematic study of a series of organic media of different shape and interaction type confined in inorganic matrices with different topology, size and chemical composition of pores using ESR, basic knowledge about the potential of this special technique in microscopic characterization of space-limited systems was obtained. This methodological information can be used in a targeted way to solve various problems of physical chemistry and chemical physics of other hybrid systems. Free-volume studies of selected model confined systems, performed using a positronium probe, provided new insights into the behavior of molecules in a wide temperature range compared to bulk and allowed to determine differences between them at different degrees of pore filling as well as at different physicochemical properties of matrices. The PALS technique made it possible to study the processes of sorption and desorption of molecules in different types of matrices, which provided a new insight on the changes of the matrix itself in the case of soft matrices or made it possible to monitor the quality of medium pore filling. Combined PALS and DSC studies of DMSO-based model cryoprotectants have shown, in the presence of liposomes as simple cell membrane models, suppression of crystallization and outlined possible mechanisms for protecting cell membranes from damage by ice crystals at low temperatures. This is of great importance in storing living cells at very low temperatures. At the same time, the interconnection of PALS, DSC, ESR, mathematical modeling and MD simulations provided a more comprehensive picture of the studied phenomena in the confined systems. The main objectives of the project were met. The project's partial results initiated further new extended studies on porous matrices and on confined systems in the form of 3 new projects and expanded international cooperation on some topics related to biosensors.