

РЕЦЕНЗІЯ

д.х.н., професора, професора кафедри органічної хімії
Національного університету «Львівська політехніка»

Когута Ананія Михайловича

на дисертаційну роботу

«Формування та властивості наношарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками»

Ліщинського Остапа Романовича,

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 102 Хімія (галузь знань 10 Природничі науки)

Актуальність дисертаційної роботи. Створення та функціоналізація «розумних» поверхонь є темою, що привертає значний інтерес у фундаментальних і прикладних наукових дослідженнях. Ця галузь має великий потенціал для новаторських рішень у різних сферах застосування, таких як біомедицина, контроль адсорбції білків, формування нанокомпозитних матеріалів тощо. Сучасні дослідження та матеріали мають свої обмеження, що підкреслює актуальність і важливість проведення додаткових розробок у цій галузі. Подана дисертаційна робота присвячена закріпленню на активованих поверхнях полімерних макромолекул з температуро-чутливими властивостями, які включають у своїй структурі функціональні групи з високою спорідненістю до іонів металів, що дозволяє формувати прищеплені наношари з включеними неорганічними наночастинками (срібними, мідними чи CaCO_3). Альтернативним методом конструювання температуро-чутливих наношарів з включеними неорганічними наночастинками було формування температуро-чутливих прищеплених полімерних щіток на плоских чи дисперсних поверхнях, попередньо активованих мультифункціональними пероксидами чи з використанням мультифункціональних ініціаторів для радикальної полімеризації з перенесенням атому (ATRP ініціатори). Одержані наношари прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками є високостабільними наносистемами, що містять у своїй структурі наночастинки певної форми та розміру. Вони зберігають свої чутливі властивості протягом довгого часу, а також мають вплив на біологічні об'єкти (антибактеріальні властивості наношарів з срібними

наночастинками). З огляду на вищенаведене тема поданої до захисту дисертації є, безумовно, сучасною й актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Робота виконана на кафедрі органічної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка". Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри, а саме: «Створення функціональних полімерів та наноматеріалів».

Також частину досліджень дисертант провів під час стажування в Гентському університеті (Бельгія) в групі проф. А. Скіртача.

Наукова новизна.

- У цій дисертаційній роботі вперше запропоновано процес формування наночастин прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток, які містять у своїй структурі функціональні групи з високою спорідненістю до іонів металів, з наступним формуванням неорганічних наночастин у структурі полімерної матриці (на плоских поверхнях і дисперсних матеріалах).
- Досліджено процес синтезу наночастин (срібла, міді чи CaCO_3) у наночастинках прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток етилового етеру триетиленглікольмонометакрилату та полі(4-вінілпіридину).
- Досліджено форму та розмір неорганічних наночастин, включених у полімерну матрицю наночастинки прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток, залежно від умов синтезу наночастин та природи полімерної матриці.
- Досліджено комплексний вплив неорганічних наночастин на властивості наночастинки прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток.
- Створено наночастинки прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками (срібними, міді та CaCO_3) для вирощування на них клітин та формування антибактеріальних наночастин з здатністю знищувати мікроорганізми тільки в певних режимах.

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків. Дисертаційні положення та висновки, які зробив Ліщинський Остап Романович,

характеризуються високим ступенем обґрунтованості та достовірності. Вони базуються на особистих дослідженнях автора та відображають виявлені закономірності під час аналізу отриманих результатів. Результати роботи повністю відображені у 20 наукових публікаціях, з них 4 статті у фахових закордонних виданнях, які входять до наукометричних баз даних.

Практична значимість роботи. Проведені експериментальні дослідження та зроблені висновки дозволяють розробити методики формування наночарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток, які містять у своїй структурі функціональні групи з високою спорідненістю до іонів металів, для наступного формування неорганічних наночастинок у структурі полімерної матриці (на плоских поверхнях та дисперсних матеріалах). Отримані наночари прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток зберігають температуро-чутливі властивості, при цьому містять неорганічні наночастинок певного розміру та форми. Отримані наночари впливають на клітини ссавців залежно від клітинної лінії та здатні знищувати мікроорганізми тільки в певних операційних режимах. Дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні, що свідчить про високу фахову та кваліфікаційну підготовку здобувача.

Аналіз змісту дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається з анотації українською й англійською мовами, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури (256 найменувань). Загальний обсяг дисертації становить 153 сторінки, містить 5 таблиць і 46 рисунків.

У **вступі** наведено актуальність теми, зв'язок роботи з науковими програмами та темами кафедри органічної хімії, сформульовано мету та завдання дисертаційної роботи, вказано об'єкт і предмет досліджень, перелічено методи досліджень, визначено наукову новизну одержаних результатів і їхнє практичне значення, наведено дані про апробацію й особистий внесок автора, про структуру й обсяг дисертації.

У **першому розділі** дисертант провів аналіз літературних джерел з опису полімерних нанокомпозитних матеріалів, методів їхнього одержання та застосування. Окрему увагу в літературному огляді приділено полімерним матеріалам з включеними неорганічними наночастинками. Описано відомі

приклади полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками, які утворюють стабільні гібридні поверхні з високою функціональністю.

Другий розділ присвячений опису вихідних реактивів і матеріалів, а також методик синтезу та методів дослідження будови і властивостей прищеплених полімерних щіток із вбудованими неорганічними наночастинками.

У третьому розділі описано закономірності формування нанокомпозитних температуро-чутливих прищеплених наночарів із включеними неорганічними наночастинками та дослідження їхньої будови за допомогою методів ToF-SIMS, XPS, SEM, ACM і вимірювання контактних кутів змочування. Велику увагу приділено дослідженню температуро-індукованих змін властивостей прищеплених наночарів ПОЕГМА та впливу наночастинок срібла на це явище. Проведено систематичні XPS дослідження вивільнення іонів срібла зі сформованих наночарів ПОЕГМА у водне середовище і встановлено, що вони є перспективними матеріалами для застосування у біомедичних виробках, оскільки тривале вивільненні іонів Ag^+ значно мінімізує ризики негативних наслідків для здоров'я людини. Успішне формування наночарів температуро-чутливих щіток П4ВП з CuHCH було підтверджено за допомогою методу XPS. Дослідження за допомогою ACM показали відносно гладку поверхню для наночару П4ВП, з невеликими структурами, тоді як для наночарів П4ВП з включеними CuHCH спостерігалися добре розвинені острівцеподібні структури. SEM зображення також візуалізували плоскі поверхні для наночару П4ВП й ізольовані однорідно розподілені частинки для наночарів П4ВП з включеними CuHCH . Також у цьому розділі описано формування та властивості температуро-чутливих наночарів ПОЕГМА з вбудованими наночастинками CaCO_3 . Гомогенність і хімічний склад зразків до та після синтезу наночастинок CaCO_3 підтверджено за допомогою ToF-SIMS і XPS вимірювань. Подібно до результатів, отриманих для наночарів ПОЕГМА з включеними наночастинками срібла, температурні залежності контактного кута змочування водою для наночарів прищеплених щіток ПОЕГМА та наночарів ПОЕГМА з вбудованими наночастинками CaCO_3 мають схожий характер, проте відрізняються за числовими значеннями. Вищу гідрофільність поверхні

наношарів ПОЕГМА з вбудованими наночастинками CaCO_3 , дисертант пояснює вищою поверхневою енергією CaCO_3 .

Четвертий розділ містить інформацію про функціоналізацію поверхні галуазитних нанотрубок через прищеплення температуро-чутливих полімерних щіток з включеними AgНЧ. Підтвердження функціоналізації було проведено за допомогою ІЧ-Фур'є спектроскопії, термогравіметричного аналізу й інших методів. Показано, що отримані гібридні наноматеріали мають потенційне застосування в біомедицині, сенсориці та каталізі завдяки їхній температуро-чутливості, антимікробним властивостям та унікальним структурним характеристикам.

П'ятий розділ подає результати культивування модельних бактеріальних штамів *E. coli* та *S. aureus* в чашках Петрі після інкубації з нанокompозитами на основі ПОЕГМА, а також контрольними зразками за температури 4°C і 37°C. Показано, що відбувається знищення бактерій завдяки температуро-індукованому перемиканню властивостей наношарів з підвищенням температури з 4°C до 37°C. Описано результати дослідження AgНЧ, вбудованих у нанокompозитний наношар ПОЕГМА, на проліферацію здорових і ракових клітин на прикладі двох клітинних ліній (кератиноцитів (HaCaT) та ракових клітин - меланоми (WM35)). Встановлено відсутність значного цитотоксичного впливу AgНЧ, інтегрованих у полімерну щітку, на нормальні клітини та зниження проліферації клітин меланоми, що може вказувати на слабо виражену протиракову активність AgНЧ. Оцінено вплив наношарів із низьким вмістом наночастинок CaCO_3 на клітинну поведінку на прикладі трьох різних клітинних ліній: шкірних кератиноцитів HaCaT, ракових клітин первинної меланоми WM35 та остеобластоподібних клітин MC3T3-E1. Виявлено, що наночастинок CaCO_3 загалом демонструють дуже низьку цитотоксичність. Виходячи з температуро-чутливих властивостей наношарів прищеплених щіток ПОЕГМА та наночастинок CaCO_3 як матеріалу з контрольованим вивільненням біологічно активних речовин, зроблено висновок, що майбутні дослідження дозволять розробити нові «розумні» платформи для тканинної інженерії з покращеним ростом. Показано, що вибір

полімерної матриці та тип включених наночастинок впливає на адгезію, проліферацію та життєздатність клітин, що є важливим фактором для їхнього використання у тканинній інженерії, біосенсорах та регенеративній медицині.

Сформульовані **висновки** достатньо повно відображають вирішення завдань, які були поставлені в роботі, містять основні наукові та практичні результати дисертаційного дослідження.

Дисертація є завершеною науковою працею, а її оформлення відповідає встановленим вимогам МОН України.

Відсутність порушень академічної доброчесності. За результатами аналізу дисертаційної роботи та публікацій автора жодних порушень академічної доброчесності не виявлено. Елементи фальсифікації чи фабрикації тексту в роботі відсутні.

Зауваження, питання, рекомендації до дисертації, що не знижують вагомості результатів роботи і не ставлять під сумнів висновки:

1. Варто або об'єднати таблицю 3.1 і рис. 3.5, або подати інформацію в такій формі, щоб у таблиці була товщина наночастинок полімеру замість часу полімеризації.
2. Варто навести формулу мультифункціонального пероксидного ініціатора (МФІ) замість того щоб описувати, що він має "хлорангідридні фрагменти хлорангідриду піромелітової кислоти і є олігомером, синтезованим на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, поліетиленгліколю ПЕГ-9 і *трет*-бутилгідропероксиду".
3. У роботі є окремі некоректні формули і вирази (іони металів часто мають позитивний заряд, негативно заряджені групи (-COOH, -SO₃H), часто пояснення аббревіатур з'являється в тексті набагато пізніше після першої згадки про них, використано невдалі терміни: аф(ф)інність – спорідненість; преципітація – осадження; щільність – густина).
4. У дисертації трапляються окремі неточності та друкарські помилки.

Наведені вище зауваження не впливають на обґрунтованість наукових положень та висновків дисертації і не знижують наукової цінності одержаних результатів.

Висновок про відповідність роботи встановленим вимогам. Загалом дисертаційна робота Ліщинського Остапа Романовича на тему «Формування та властивості наночарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками», подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія», є завершеною науковою працею, у якій розв'язано актуальне науково-практичне завдання створення наночарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток, які містять у своїй структурі функціональні групи з високою спорідненістю до іонів металів, і наступного формування неорганічних наночастинок у структурі полімерної матриці (на плоских поверхнях та дисперсних матеріалах). Робота містить наукову новизну, результати достовірні і мають високе практичне значення, висновки обґрунтовані.

Дисертаційна робота Ліщинського Остапа Романовича на тему «Формування та властивості наночарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками» відповідає вимогам Міністерства освіти і науки України №40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», постанові Кабінету Міністрів України №44 від 12.01.2022 р. «Порядок присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», зі змінами, внесеними згідно Постанови КМ №341 від 21.03.2022 р., а її автор Ліщинський Остап Романович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія» в галузі знань 10 «Природничі науки».

Рецензент
професор кафедри органічної хімії
Національного університету
«Львівська політехніка»,
доктор хімічних наук, професор



Ананій КОГУТ

Підпис д.х.н., проф. Когута А.М.
«ЗАСВІДЧУЮ»



Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»



Роман БРИЛИНСЬКИЙ