

ВІДГУК

офіційного опонента

Мишака Володимира Дмитровича

на дисертаційну роботу Дунаєвої Анастасії Романівни
«Полімерні люмінесцентні сенсори на основі флавоноїдів»,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми

Бурхливий розвиток науки і техніки та новітніх технологій пов'язаний з розробкою і використанням новітніх матеріалів, в тому числі полімерних. Більшість новітніх полімерних матеріалів відноситься до композитів, які володіють покращеними технологічними і спеціальними споживчими характеристиками, непридатними для традиційних полімерних матеріалів. При цьому, варто зазначити, що не вичерпав свій резерв і не втратив своєї перспективи у цьому напрямі підхід, пов'язаний з модифікацією, комбінуванням і комп'ютерним моделюванням, наповненням вже відомих полімерів наповнювачами різних типів, різної природи. Серед галузей науки і технологій, що динамічно розвиваються є **сенсорні технології**, які направлені на вирішення екологічних проблем навколишнього середовища. Їх стрімкий розвиток був би неможливим без застосування новітніх матеріалів, методів і технологій, які базуються на флуоресцентній спектроскопії для селективного розпізнавання іонів різних металів в екосистемах та біологічних середовищах, кількісної оцінки їх вмісту, визначення гранично допустимих концентрацій. Це особливо важливо для визначення антропогенного забруднення навколишнього середовища в результаті діяльності людини. Серед різноманіття створених сенсорних матеріалів для екологічного моніторингу докілья особливе місце займають полімерні люмінесцентні сенсори (ПЛС) для детектування іонів металів, які характеризуються високою селективністю, швидкістю вимірювання, точністю, при високій технологічності та можливістю мініатюризації і більш ефективного енергоспоживання. Одним з перспективних типів матеріалів для створення люмінесцентних сенсорів є

флавоноїдвмісні сітчасті полімери, перевагами яких є екологічність, чутливість, стабільність фізико-хімічних, термічних і експлуатаційних властивостей у часі, технологічність і простота та швидкість аналізу. Особливе місце серед флавоноїдів займає 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлавоон (кверцетин), який завдяки своїй хімічній структурі є перспективним для отримання полімерних люмінесцентних сенсорів, які можуть бути детекторами для іонів різних металів. Приймаючи до уваги, що сировинна база для отримання таких полімерів є відновлюваною, і такі полімери є екологічно чистими матеріалами, тому створення сенсорів на їх основі є важливим і пріоритетним напрямом, порівняно з сенсорами, отриманими на основі традиційних полімерів.

Представлена на розгляд дисертаційна робота Дунаєвої Анастасії Романівни присвячена розробці і дослідженню полімерних люмінесцентних сенсорів на основі природніх сполук – флавоноїдів, вивченню їх фізико-хімічних, термічних і спектральних властивостей та практичного їх використання для детектування іонів різних металів при екологічному моніторингу довкілля.

Відповідно, **не викликають сумнівів актуальність і практична значимість** дисертаційної роботи **А.Р Дунаєвої**, метою якої є дизайн і синтез полімерних матеріалів на основі природніх сполук – флавоноїдів, зокрема гліцидилпохідних 3,3',4',5,7-пентагідроксифлавоону (кверцетину), вивченню їх фізико-хімічних, термічних і спектральних властивостей в залежності від структури і будови гліцидилових етерів кверцетину, вивченню процесів їх комплексоутворення з іонами металовмісних солей і створення люмінесцентних сенсорів на їх основі для детектування іонів різних металів.

На підставі вищезазначеного, можна зробити висновок, що розробка полімерних матеріалів на основі гліцидилових похідних 3,3',4',5,7-пентагідроксифлавоону (кверцетину) та полімерних комплексів на їх основі для створення люмінесцентних сенсорів для детектування іонів різних металів при екологічному моніторингу довкілля є **актуальним** і становить як науковий так і практичний інтерес та стало метою представленої дисертаційної роботи.

Актуальність роботи А.Р. Дунаєвої підтверджується і тим, що вона виконувалась у відповідності з планами науково-дослідних робіт кафедри

Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів НТУ «ХПІ» згідно з планом науково-дослідної роботи НТУ «ХПІ» в рамках теми: «Модифікація полімерних композиційних матеріалів і композиційних систем на їх основі», ДР №0117U004805 та «Дослідження і розробка полімерних композиційних матеріалів з різними функціональними властивостями» ДР №0119U002359.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Сформульовані в дисертаційній роботі Дунаєвої Анастасії Романівни наукові положення, висновки та рекомендації базуються на детальному аналізі науково-технічної літератури за темою дисертації, проведених системних дослідженнях, результати яких, отримані за допомогою сучасних методів, слугують серйозним обґрунтуванням усіх наукових положень і висновків, сформульованих авторкою і є логічним наслідком проведеного експерименту.

Вважаю, що поставлене в роботі завдання реалізовано в повній мірі і на належному рівні.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність одержаних авторкою результатів теоретичних досліджень підтверджується результатами відповідних експериментальних досліджень і не викликає сумніву. Це обумовлено тим, що для досліджень вона обрала і використала теоретичні і найбільш інформативні сучасні експериментальні фізичні і хімічні методи. Зокрема, для попереднього прогнозування результатів синтезу сітчастих полімерів, які досліджувались було використане комп'ютерне моделювання у реакційному полі ReaxFF, для фізико-хімічного аналізу, підтвердження результатів процесів синтезу сітчастих полімерів, їх комплексоутворення з іонами металів та оцінки часової стабільності отриманих полімерних плівкових сенсорів були використані методи УФ-спектроскопії, ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням, люмінесценції, а також ^1H ЯМР спектроскопії. Дослідження морфології та властивостей полімерних плівок проводилися за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) та ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням, розрахунків

параметрів розчинності Хансена. Для визначення експлуатаційних властивостей полімерних плівок були проведені дослідження фунгіцидних, фунгістатичних властивостей, грибостійкості за методикою згідно ISO 846-1997 та адгезії методом перехресних надрізів згідно з ISO 2409.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

- *вперше* синтезовано сітчасті полімери на основі полі(гліцидилових етерів 3,3',4',5,7-пентагідроксифлавоноу);
- встановлено будову синтезованих сітчастих полімерів та досліджено їх фізико-хімічні, термічні та спектральні властивості;
- *вперше* одержано прозорі плівки на основі сітчастих флавоноїдвмісних полімерів методом центрифугування з розчинів;
- *вперше* досліджено вплив бінарного розчинника ацетон/ДМСО на морфологію та особливості формування надмолекулярної структури полімерів та пористості одержаних полімерних плівок на основі сітчастих флавоноїдвмісних полімерів;
- *вперше* проведено квантово-хімічне моделювання взаємодії отриманих сітчастих полімерів з різними іонами металів на підставі реакції комплексоутворення між відповідним полімером і металовмісними солями;
- *вперше* досліджено зміни спектральних характеристик сітчастих кверцетинвмісних полімерів при утворенні хелатних комплексів із іонами різних металів методами спектрального аналізу та експлуатаційні властивості отриманих полімерних люмінесцентних сенсорів.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Практичне значення (цінність) дисертаційної роботи базується на наукових результатах проведених досліджень. Зокрема, отримані нові полімерні матеріали: тонкі плівки, на основі ди-, три- та тетрагліцидилових етерів кверцетину. В яких, завдяки їх будові, можливі процеси комплексоутворення з іонами металів. Такі металполімерні комплекси мають здатність до люмінесценції, завдяки чому ці сполуки є перспективними для використання в якості люмінесцентних сенсорів для

детектування іонів металів з метою моніторингу забруднення навколишнього середовища цими іонами.

Результати досліджень впроваджено в Науково-дослідному інституті хімії при Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна та в практику навчально-виховного процесу Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Не менш важливим в практичному сенсі, як здобуток виконаної роботи є результати досліджень експлуатаційних характеристик створених композитів, зокрема, таких як, фунгіцидність, фунгістатичність, грибостійкість та фотостабільність, які показують перспективи і можливості ефективно застосовувати створені матеріали як плівкові сенсори і інших інноваційних застосуваннях.

Розроблена технологічна схема одержання полімерних плівкових сенсорів на основі гліцидилвмісних флавоноїдів з використанням бінарного розчинника.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Основні наукові і практичні результати досліджень опубліковані у період з 2021 року по 28.02.2025 року в 11 роботах, серед яких: 3 статті у наукових періодичних виданнях, що внесені у міжнародну наукометричну базу Scopus, 8 – у матеріалах вітчизняних і зарубіжних конференцій.

Участь здобувача у роботах, що опубліковані у співавторстві зазначена у дисертаційній роботі.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам пункту 8 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою КМУ від 12.01.2022 р. №44.

Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Дунаєвої Анастасії Романівни містить анотацію, вступ, перелік умовних позначень, п'ять розділів, з висновками до кожного з них, загальні висновки, список використаних джерел літератури з 208 посилань та додатки.

Робота викладена на 179 сторінках друкованого тексту, містить 40 рисунків та 26 таблиць.

В **анотації** сформульовані основні наукові результати дисертаційної роботи. Зокрема, в результаті виконання роботи розроблені сітчасті полімерні матеріали на основі гліцидилових етерів кверцетину, зокрема 3,3',4',5,7-пентагідроксифлавону, досліджено реакцію комплексоутворення між відповідним полімером і металовмісними солями. На основі синтезованих полімерних комплексів розроблені полімерні плівкові люмінесцентні сенсори для детектування іонів металів, з метою моніторингу забруднення навколишнього середовища цими іонами.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, зазначено зв'язок роботи з науковими темами, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено об'єкт, предмет та методи дослідження, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено інформацію про особистий внесок здобувача, апробацію результатів дослідження та їх висвітлення у публікаціях. Приводяться відомості щодо структури та обсягу дисертаційної роботи.

У **1-му розділі** проаналізовано літературні дані та розкриті теоретичні аспекти щодо створення люмінесцентних сенсорів на основі сітчастих полімерів. Проведено аналіз світової літератури щодо методів отримання плівкових полімерних люмінесцентних сенсорів та показано основні методи дослідження їх властивостей. Сформульовано завдання дисертаційного дослідження.

У **2-му розділі** наведені вихідні сполуки та їх основні фізико-хімічні властивості, показана методика синтезу ди-, три-, тетрагліцидилових етерів кверцетину (3,3',4',5,7-пентагідроксифлавонон), методика синтезу зшитих полімерів з використанням силового поля ReaxFF. Методика отримання тонких полімерних плівок і вивчення їх властивостей, отримання полімерних комплексів з солями металів, а також описано методика вивчення експлуатаційних властивостей плівок.

У **3-му розділі** роботи описано процес комп'ютерного моделювання синтезу та досліджено будову і спектральні характеристики гліцидильних етерів кверцетину та зшитих полімерів на їх основі. Застосовуючи ІЧ спектроскопію, ^1H і ^2D ЯМР спектроскопію, а також квантово-хімічне моделювання показано, що процес

гліцидилування відбувається послідовно: спочатку гідроксильні групи в положеннях 7 і 4', а згодом — 3' і 3.

Проведені дослідження показали, що використання бінарного розчинника ацетон-ДМСО з різною спорідненістю до полімеру є ефективним способом керування пористістю епоксидних полімерних плівок і, відповідно, їх фізико-хімічних властивостей. Показано, як варіювання складу бінарного ацетон - ДМСО розчинника в широкому діапазоні концентрацій впливає на реологію та характеристики пористих полімерних плівок.

Проведено квантово-хімічне моделювання та теоретичне прогнозування процесу комплексоутворення і полімерних лігандів на основі гліцидилових етерів 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлавону з іонами металів і процесу появи флуоресценції в утворених комплексах.

4-ий розділ присвячений дослідженню полімерних комплексів на основі полі(гліцидилових етерів 3,3',4',5,7-пентагідроксифлавону) та іонів металів. Досліджено як реакція комплексоутворення між відповідним полімером і металовмісними солями впливає на зміну спектральних характеристик сітчастих полімерів на основі гліцидилових етерів кверцетину та появу флуоресценції в утворених комплексах, виконано синтез раніше не описаних полімерних комплексів, вивчено люмінесцентні властивості отриманих сполук. Показано, що комплексоутворення сітчастих полімерів, що містять фрагменти кверцетину з різним ступенем заміщення гідроксильних груп, і спектральні властивості комплексів значною мірою залежать від структури і властивостей полімерної сітки. Якщо молекула кверцетину та її похідні утворюють комплекси певної структури залежно від типу іона і наявності гідроксильних груп у положеннях C₃ і C₅, то у випадку полімерів через неоднакову доступність центрів комплексоутворення всередині полімерної сітки виникає можливість утворення одночасно усіх можливих комплексів ML³, ML⁵ та MHL.

Встановлено майже повну відсутність у сітчастих полімерах, що містять кверцетин, люмінесценції комплексів металів II групи. Винятком є комплекси з іонами Al³⁺ і це дає змогу розглядати кверцетинвмісні полімери як перспективні

селективні плівкові полімерні індикатори для визначення іонів алюмінію в природних об'єктах та в об'єктах промислового виробництва.

У 5-му розділі досліджені основні експлуатаційні характеристики створених полімерних плівкових сенсорів, такі як стійкість до фотоіндукованої деструкції, фунгістатичну стійкість до дії деяких мікроорганізмів, в тому числі пліснявих грибів типу *Aspergillus niger* та *Penicillium Chrysogenum*, адгезія полімерної плівки до субстрату. Показано, що досліджувані кверцетинвмісні полімерні плівки проявляють значний фунгістатичний ефект та високу грибостійкість, вони здатні ефективно запобігати розвитку мікроорганізмів, таких як плісняві гриби, на своїй поверхні, що є важливим показником для застосувань у середовищах з підвищеною вологістю або в умовах, що сприяють росту грибів, наприклад, в оптоелектронних компонентах, що працюють в агресивних умовах, демонструють високу стійкість до впливу ультрафіолетового випромінювання, що підтверджує їх хорошу фотостабільність. Цей фактор є важливим для використання таких матеріалів у сферах, де вони можуть піддаватися тривалому впливу сонячного випромінювання, зокрема в оптичних приладах та елементах фотоніки.

Висновки до розділів та за результатами роботи сформульовані чітко та відповідають змісту дисертаційної роботи.

До активів роботи Дунаєвої А.Р. варто віднести розробку принципової технологічної схеми одержання полімерних плівкових сенсорів на основі флавоноїдів.

Академічна доброчесність

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

Усі результати, які винесено автором на захист, отримані самостійно і містяться в опублікованих роботах. У роботах, опублікованих у співавторстві, використані тільки ті ідеї, положення та розрахунки, які є результатом особистих наукових пошуків.

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

1. Чим можна пояснити відсутність у кверцетинвмісних полімерів люмінесценції комплексів іонів металів II групи?

2. Пов'язане з попереднім пунктом зауваження. Чому не проводилася оцінка люмінесцентної здатності комплексів для виявлення іонів важких металів, оскільки при оцінці забруднень навколишнього середовища, як правило, визначають наявність у скидах іонів важких металів як найбільш шкідливих.

3. В роботі недостатньо досліджено вплив природи твердника на властивості отриманих полімерних матеріалів і комплексів на їх основі, оскільки використовувався тільки один твердник ДЕТА, було б доцільно поспробувати інші твердники.

4. У роботі з фізико-механічних властивостей досліджено тільки адгезію до скляного субстрату, інші фізико-механічні властивості полімерних плівкових матеріалів були досліджені недостатньо.

5. В дисертації, на жаль, зустрічаються невдалі вислови, граматичні, стилістичні помилки. Зокрема, на стор. 22 є вислів “доречи”, потрібно писати “до речі”, на стор. 135 - “напротязі” натомість має бути “протягом або впродовж чи упродовж”, на стор. 135 - зустрічається вислів “кисеньвмісних”, натомість потрібно “оксигенвмісних” та ін.

Однак, зроблені зауваження не торкаються основного змісту і загальної високої оцінки дисертації Дунаєвої Анастасії Романівни.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Дунаєвої Анастасії Романівни «Полімерні люмінесцентні сенсори на основі флавоноїдів», за своїм змістом відповідає спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв'язує важливу науково-практичну задачу, яка полягає в дизайні, синтезі і дослідженні полімерних люмінесцентних сенсорів на основі гліцидилпохідних 3,3',4',5,7-пентагідроксифлавону (кверцетину), дослідження їх фізико-хімічних, термічних і спектральних властивостей, вивчення можливостей їх застосування для детектування іонів різних металів при екологічному моніторингу

довкілля.

Подана дисертаційна робота «Полімерні люмінесцентні сенсори на основі флавоноїдів» Дунаєвої А.Р. відповідає спеціальності 161 – «Хімічні технології та інженерія», відповідає вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а саме вимогам пунктів 6, 7, 8 і 9 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою КМУ від 12.01.2022 р. №44, а здобувач Дунаєва Анастасія Романівна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент

Заступник директора з наукової роботи

Інститут хімії високомолекулярних сполук

НАН України, к.х.н., с.н.с.

02.07.2025 р.

ГЕРБОВА ПЕЧАТКА УСТАНОВИ



Володимир МИШАК