

РЕЗЮМЕТА НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИ ПРИНОСИ

на гл.ас. д-р инж. Райна Георгиева Бряскова,

представени за участие в конкурс за доцент

по 4.2 Химически науки (Химия на високомолекулярните съединения) към ХТМУ,

ДВ, Брой 62/14.08.2015г.

Публикационната активност на гл. ас. д-р Райна Бряскова включва 27 статии, от които 20 в международни списания с импакт фактор (сумарен импакт фактор 62.91), 4 в индексирани списания без импакт фактор, 3 доклада в пълен текст с редактор и глава от книга: *Cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate: A new tool for macromolecular engineering; ACS Symposium Series*. Научната продукция на гл. ас. Райна Бряскова е цитирана 273 пъти (h index = 11 според SCOPUS, без автоцитирания). Една от публикациите „*Synthesis, characterization and antibacterial activity of PVA/TEOS/Ag-Np hybrid thin films*, **Journal of Colloid and Interface Science** 349, 1 (2010) 77-85” е сред най-цитираните статии за 2010-2011г. в JCIS. Има 23 участия на национални и международни научни форуми. Била е ръководител на 8 договора към НИС-ХТМУ и участник в 1 договор към ФНИ. Под нейно ръководство за периода 2008-2015г. успешно са защитили 22 студента, от които 13 за ОКС „Бакалавър” и 9 за ОКС „Магистър”.

Изследванията на гл. ас. д-р Райна Бряскова са насочени към синтез и приложение на добре дефинирани полимери чрез контролирана радикалова полимеризация, получаване и приложение на хибридни материали чрез зол-гел метода, синтез и приложения на метални наночастици включени в полимерни материали. Научните и приложни приноси на представените трудове на д-р Бряскова могат да се обединят в няколко основни групи изследвания:

1. Контролирана радикалова полимеризация на винил ацетат с участие на кобалт ацетилацетонат.

Понастоящем, контролираната радикалова полимеризация е известна техника за синтезирането на полимери с добре дефинирани молекулни параметри (M_n , M_w/M_n), състав и архитектура. Известно е, че радикаловата полимеризация на голям брой мономери може да бъде контролирана чрез три основни механизми: радикалова полимеризация с участие на нитроксидни съединения, радикалова полимеризация с пренос на атом и радикалова полимеризация с обратимо предаване на веригата чрез присъединяване-фрагментиране. Независимо от големия брой мономери, които могат да полимеризират чрез посочените техники, изключение прави винил ацетатът (VAc), за който е докладван частичен контрол прилагайки някои от посочените техники. Известно е, че винил ацетатът намира широко приложение в индустрията и е прекурсор за получаването на водоразтворимия поливинилов алкохол, поради което е и обект на редица изследвания целящи разработването на подходяща техника, която може да контролира успешно неговата полимеризация. За първи път, това е постигнато чрез контролирана радикалова полимеризация на винил ацетат с участие на кобалт ацетилацетонат ($\text{Co}(\text{acac})_2$) използвайки V-70 като инициатор [II-1].

1.1. Контролирана радикалова полимеризация на винил ацетат иницирана чрез редокси система с участие на кобалт ацетилацетонат.

Контролираната радикалова полимеризация на винил ацетат с участие на кобалт ацетилацетонат е ефективна, при използване на V-70 като инициатор, но неговата лоша термична стабилност прави трудно доставянето му. Това налага търсенето на подходяща иницираща система, която води до получаването на добре дефиниран поливинил ацетат (PVAc) чрез контролирана радикалова полимеризация с участие на кобалт ацетилацетонат ($\text{Co}(\text{acac})_2$). За първи път е синтезиран поливинил ацетат чрез контролирана радикалова полимеризация с участие на кобалт, иницирана с помощта на редокси система. Изследвани са две различни редокси система състоящи се от: 1) лауроил пероксид (LPO) / бензоил пероксид (BPO) и ($\text{Co}(\text{acac})_2$), и 2) лауроил пероксид (LPO) или бензоил пероксид

(BPO) като окислител и аскорбинова киселина (AA) или лимонена киселина (CA) като редуктор в присъствие на $(\text{Co}(\text{acac})_2)$ като контролиращ агент. Установено е, че при използване на първата инициаторна система, независимо от съотношениата на използваните реагенти се наблюдава частичен контрол върху полимеризацията на винил ацетат. При използване на втората инициаторна система е установен контрол върху полимеризационния процес с линейно нарастване на молекулната маса с времето при ниска дисперсност [III-4].

1.2. Контролирана радикалова полимеризация на винил ацетат с участие на кобалт ацетилацетонат в миниемулсия.

За първи път е проведена контролирана радикалова полимеризация на винил ацетат в миниемулсия, чрез която става възможно получаването на латекс с размер на частиците от 90-130 nm. Това е постигнато след като PVAc макроинициатор (степен на превръщане <20%) разтворен в мономерната фаза иницира полимеризацията в капките от двуфазната система в присъствие на повърхностно активно вещество под действието на ултразвук. Прилагането на ултразвук, в рамките на 6-8 мин. води до получаване на миниемулсия, която се характеризира с висока степен на превръщане на мономера до 80-90% в зависимост от използваната температура (0 °C или 30 °C). Изследвано е влиянието на използваните макроинициатори (получени при различни съотношения мономер и $(\text{Co}(\text{acac})_2)$ и степен на превръщане) върху миниемулсионния процес, при установен контрол върху полимеризационния процес и размер на частиците [III-2].

1.3. Получаване на добре дефиниран нанохибрид на основата на поливинилов алкохол и C60 чрез контролирана радикалова полимеризация на винил ацетат.

Проучена е възможността за получаване на хибридни наноматериали чрез присаждане на поливинил ацетат вериги към фулерен (C60). За тази цел е използван PVAc макроинициатор получен чрез контролирана радикалова полимеризация с участие на кобалт ацетилацетонат. Полимеризацията протича при 30° C в присъствие на фулерен

(C60) и трихлорбензен. Последващо, присадените поливинил ацетатни вериги към фулерен (C60) са хидролизирани до поливинилов алкохол, в резултат на което са получени водоразтворими PVOH/C60 нанохибриди. Изследвана е тяхната цитотоксичност към ТНР клетки и възможността за прилагане на получените материали при фотодинамичната терапия на рак [III-3].

2. Дизайн, синтез и приложение на блок съполимери получени чрез контролирана радикалова полимеризация с участие на кобалт ацетилацетонат.

Едно от основните предимства на контролираните радикалови процеси е възможността за синтезирането на блок съполимери. По този начин е възможно да се получат не само съществуващи до момента блок съполимери с достатъчно добър контрол върху тяхната молекулна маса и дисперсност, но и нови блок съполимери.

2.1. Синтез на поливинил ацетат-блок-полистирен (PVAc-b-PS) и поливинилов алкохол-блок-полистирен (PVOH-b-PS) съполимери чрез контролирана радикалова полимеризация с участие на кобалт ацетилацетонат.

За първи път са получени PVAc-b-PS блок съполимери чрез контролирана радикалова полимеризация с участие на кобалт ацетилацетонат. Това е постигнато чрез синтезиране на добре дефиниран PVAc макроинициатор чрез контролирана радикалова полимеризация с участие на кобалт ацетилацетонат, към който последващо е добавен стирен. Разгледано е влиянието на молекулната маса на макроинициатора и съотношението $[St]/[PVAc]$ върху съполимеризационния процес. Доказано е, получаването на съполимери със сравнително висока полидисперсност (M_w/M_n 1.5–1.7) и частичен контрол върху съполимеризационния процес. Последващата хидролиза на PVAc блока от съполимера до поливинилов алкохол (PVOH) води до получаването на нови амфифилни PVOH-b-PS блок съполимери, които само-асоциират във водна среда с образуване на наноразмерни мицели. [III-5].

2.2. Съполимеризация на винил ацетат с 1-октен и етилен чрез контролирана радикалова полимеризация с участие на кобалт ацетилацетонат.

За първи път е проведена съполимеризация на винил ацетат с 1-алкени (1-октен и етилен) чрез контролирана радикалова полимеризация с участие на кобалт ацетилацетонат. По този начин са получени поливинил ацетат-блок-полиоктен (PVAc-b-PO) съполимери прилагайки два различни подхода. В първия случай е проведена съполимеризация на винил ацетат и 1-октен в присъствие на $\text{Co}(\text{acac})_2$ и инициатор V-70 или с *in situ* получен PVAc макроинициатор (12% степен на превръщане на VAc) и 1-октен, при което са получени градиентни блок съполимери със сравнителни ниски степени на превръщане. Във втория случай, с помощта на предварително изолиран PVAc макроинициатор в присъствие на 1-октен са получени добре дефинирани PVAc-b-PO блок съполимери. Проведената хидролиза на PVAc блока от получените по този начин блок съполимери води до получаването на амфифилни блок съполимери, състоящи се от поливинилов алкохол и полиоктен, които са способни да само-асоциират във водна среда с образуване на наноразмерни мицели. Аналогично, са получени и съполимери на винил ацетат с етилен [III-6].

2.3. Въглеродни материали с включени златни наночастици, получени чрез пиролиза на мицели на основата на поливинилов алкохол-блок-полиакрилонитрил (PVON-b-PAN) съполимери.

Въглеродните наноматериали привличат значителен интерес поради техните уникални химични и физични свойства и разнообразни потенциални приложения в различни области като наноелектронни устройства, оптични компоненти, химични и биохимични сензори. Сред голямото разнообразие от методи за получаване на въглеродни материали, един иновативен метод е пиролиза на полимерни прекурсори. Като потенциални въглеродни прекурсори голям интерес предизвиква използването на подходящи блок съполимери. Този интерес е предизвикан от възможността за тяхното

само-асоцииращо поведение в маса или разтвор, като по този начин се образуват наноразмерни частици с различна морфология, която зависи от химичната структура и молекулна архитектура. Ето защо са синтезирани добре дефинирани поливинил ацетат блок-полиакрилонитрил съполимери (PVAc-b-PAN) чрез контролирана радикалова полимеризация с участие на кобалт ацетилацетонат. Проведената хидролиза на поливинил ацетатния блок от съполимерите до поливинилов алкохол, води до получаването на амфифилни PVON-b-PAN съполимери, способни да само-асоциират във водна среда с образуване на наноразмерни мицели, състоящи се от хидрофобно PAN ядро и хидрофилна PVON обвивка. Последващо, в хидрофобното ядро на мицелите са включени златни наночастици. Така формираните мицели с включени златни наночастици са подложени на пиролиза, в резултат на което са получени въглеродни наноматериали с включени златни наночастици [III-7].

2.4. Антибактериална активност на блок съполимерни мицели с включени сребърни наночастици.

За първи път са получени наноразмерни мицели на основата на поливинилов алкохол и полиакрилонитрил с включени сребърни наночастици. Това е постигнато след синтезирането на добре дефинирани поливинил ацетат-блок-полиакрилонитрил съполимери (PVAc-b-PAN) чрез контролирана радикалова полимеризация с участие на кобалт ацетилацетонат. Проведена е хидролиза на поливинил ацетатния блок от съполимера до поливинилов алкохол, в резултат на което са получени амфифилни PVON-b-PAN съполимери, способни да само-асоциират във водна среда. Последващо, в ядрото на мицелите са включени сребърни наночастици, което е доказано с подходящи методи. Така получените мицели са тествани за антибактериална активност срещу *Staphylococcus aureus* (Грам-положителни бактерии), *Escherichia coli* (Грам-отрицателни ентеробактерии) и *Pseudomonas aeruginosa* (неферментативни Грам-отрицателни бактерии), показвайки силна бактерицидна активност. Определена е и минималната бактерицидна концентрация (МБК). Получените резултати показват, че подобни материали могат да намерят приложение в определени области от медицината [III-8].

2.5. Абсорбция на тежки метали от води чрез клетки имобилизирани към полимерни мицели.

Изследвана е възможността за абсорбция на тежки метали от води чрез филаментозни дрожди от вида *Trichosporon cutaneum* R57 имобилизирани към наноразмерни мицели на основата на поливинилов алкохол и полиакрилонитрил. Получената бинарна система (клетки/мицели) е използвана като модел за отстраняване на токсични концентрации тежки метални йони (медни и кадмиеви) от водни разтвори. Установено е, че ефективността на получената бинарна система за отстраняване на тежки йони е значително по-висока, в сравнение със свободните клетки от *Trichosporon cutaneum* R57 тествани при същите условия. Отстраняването на медни йони от разтвора достига 65% след 24 часа култивиране, докато за кадмиевите йони, степента на отстраняване е 62% след 6 часа култивиране. Тези резултати демонстрират възможността за прилагане на подобни системи за пречистване на замърсени води от тежки метали [III-9].

3. Синтез, охарактеризиране и приложение на хибридни материали.

Хибридните материали, комбиниращи свойствата на органични и неорганични вещества в един композитен материал се приемат за оригинално изобретение в областта на химията и технологията с обещаващо многообразни приложения в области като оптика, електроника, мембранна технология, покрития, катализатори, сензори и т.н. Известно е също значението на тези изследвания за решаването на различни екологични проблеми, както и за възможностите за конструиране на биосензори. Те притежават отлична механична и термична стабилност, а присъствието на специфични функционални групи дава възможност за тяхната модификация и приложение в различни области. Зол-гелният метод е широко разпространен метод за синтез на подобни хибридни материали.

Използването на поливинилов алкохол (ПВА) като полимерна матрица намира широко приложение, което се дължи на добрите му химични и физични свойства. ПВА е добре разтворим във вода, биологически добре поносим, притежава крайно ниска

цитотоксичност, а неговата лесна преработка води до получаването на подходящи тънки филми. Тези негови качества позволяват използване му за различни биомедицински цели. Известно е, че той е хидрофилен по природа и чувствителен по отношение на влагата, което води до пластифициране на полимера. За подобряване на неговите физикохимични свойства се налага включването на различни органосилани като тетраетоксисилан (ТЕОС), аминопропил триетоксисилан (АПТЕОС) и меркаптопропил триетоксисилан (МПТЕОС) в полимерната матрица чрез зол-гел метода. Първоначално, органоалкоксисиланите са хидролизирани във водна среда в присъствие на киселинен катализатор. При тази хидролиза настъпва превръщане на алкоксидните (OR) в хидроксилни (-OH) групи, водейки до формирането на силанолните групи. След изливане на разтвора настъпва поликондензация, при който процес се образуват Si-O-Si връзки и се освобождава вода или алкохол в зависимост от степента на хидролиза. Наличието на хидроксилни групи в повтарящите се звена на ПВА предполагат образуването на силни вторични взаимодействия с остатъчните силанолни групи, получени от киселинно катализирана хидролиза и поликондензация на органосиланите [III 10-12; III 17-18; III 21-23].

3.1. Синтез, охарактеризиране и приложение на хибридни материали на основата на ПВА и ТЕОС с включени сребърни наночастици (AgNps) като ефективни антимикробни агенти.

Сред металните наночастици, голям интерес предизвикват сребърните наночастици, поради техните уникални химични и физични свойства, които осигуряват една алтернатива за разработването на нови антимикробни агенти. Добре известно е, че среброто и сребърните йони са ефективни антимикробни агенти, които притежават мощна активност срещу бактерии, вируси и гъби, въпреки че механизмът и начина на действие са все още не са изяснени напълно. В сравнение със сребърните йони, сребърните наночастици се разглеждат като безопасни за околната среда. Силната антибактериална активност на сребърните наночастици е резултат на добре развитата повърхност, която осигурява максимален контакт със средата. За тяхното успешно използване, много важен е контролът върху размера и формата на сребърните

наночастици, както и тяхната стабилност. Използването им е значително усложнено, ако те не са подходящо стабилизиращи, поради възможността за бързо окисление и агрегиране в разтвор. Един възможен начин за тяхното стабилизиране е включването им в подходяща полимерна матрица, изборът на която е особено важна при използването на получените материали в биомедицината.

За първи път, нови ПВА/ТЕОС хибридни материали с включени сребърни наночастици са получени чрез зол-гел метода. Сребърните наночастици включени в хибридна матрица са получени чрез два подхода: 1) *in-situ* редукция на сребърни йони чрез термично нагряване на ПВА/ТЕОС филми; 2) предварително получаване на сребърни наночастици в разтвор на ПВА и последващото им включване в матрицата. По този начин е възможно синтезирането на наноразмерни сребърни частици, включени в ПВА/ТЕОС филмите. С помощта на подходящи методи е установено, че начинът на получаване на сребърни наночастици не оказва влияние върху техния размер и форма. Така получените хибридни материали са тествани за антибактериална активност срещу *Staphylococcus aureus* (Грам-положителни бактерии), *Escherichia coli* (Грам-отрицателни ентеробактерии) и *Pseudomonas aeruginosa* (неферментативни Грам-отрицателни бактерии) чрез дисково дифузионен метод. Получените материали показват бактерицидна активност, установена по наличието на зони на подтискане при всички изпитвани материали върху трите групи бактерии [III-11].

Спреди литературни данни, резистентността към сребро може да се развие най-лесно в бактерии с вече установени механизми на резистентност към антибиотици. Поради това синтезираните хибридни материали с включени сребърни наночастици са тествани и върху 86 клинични изолата получени от пациенти с уринарни инфекции, повърхностни кожни инфекции и раневи инфекции. Резистентността на щамове към антимикробни агенти и чувствителността им към дискове импрегнирани с ПВА/ТЕОС/AgNps са определени по Дисково Дифузионния Метод. Установено е, че всички изпитани клинични и резистентни на антибиотици щамове дават зона на подтискане към дискове импрегнирани с ПВА/ТЕОС хибридният материал с включени сребърни наночастици с диаметър на зоните от 8 до 12 mm [III-21]. Изследвано е наличието на синергизъм между импрегнирани с ПВА/ТЕОС/AgNps дискове и търговски антимикробни дискове върху

контролни и клинични щамове използвайки дисково дифузионния метод. Установено е наличие на синергизъм само с определени антибиотици като ампицилин, оксацилин, пеницилин, пиперацилин, пифампин, цефепим, налидиксова киселина, кларитромицин, еритромицин и доксициклин към контролни и клинични щамове на *E.coli*, *S.aureus* и *P. aeruginosa* [III-23]. Изследвано е действието на получените хибридни материали върху ентерохеморагичния щам *E.coli* 104 Copenhagen и е установено наличието на зона на инхибиране, което демонстрира активността на получените материали спрямо *E.coli* 104 [III-22]. Тествана е спороцидната активност на получените хибридни материали с включени сребърни наночастици спрямо спори от контролни щамове *Bacillus subtilis* ATCC 6633 и *Geobacillus stearothermophilus* ATCC 7953. Установено е наличието на спороцидно действие спрямо *Bacillus subtilis* и *Geobacillus stearothermophilus* с появата на ясни и добре изразени зони на подтискане, зоната на които зависи от концентрацията на сребърни наночастици в тестваните хибридни материали. Най-висока спороцидна активност е наблюдавана при концентрация на сребро при 9-18 mg/ml [III-12].

Тези резултати показват, че получените хибридни материали могат да намерят приложение в различни области от медицината като ефективни антимикробни покрития.

3.2. Синтез, охарактеризиране и приложение на хибридни материали на основата на ПВА и органосилани с имобилизирани клетки от вида *Trichosporon cutaneum* R57 за отстраняване на тежки метали от води.

Успоредно с развитието на технологиите се задълбочава и друг проблем, свързан с опазване на околната среда. От важно значение за нормалното функциониране на екосистемите е пречистването на водните басейни и водите от замърсяването им с тежки метали. Един от важните параметрите, по които се наблюдават и контролират водите е наличието на тежки метали. Тяхната висока токсичност се дължи на възможността им за натрупване в организмите и предаването им по хранителната верига. В последните години за контролиране на замърсяването им се използва нов и достатъчно ефикасен метод свързан с биосорбцията и биоаккумуляцията на тежки метали от микроорганизми, развили

с течение на времето резистентност към различни тежки метали. В тази връзка, някои микроорганизми в това число *Trichosporon cutaneum* имат различен афинитет и свързващ капацитет към определени тежки метали.

Хибридни материали на основата на ПВА и ТЕОС са получени чрез зол-гел метода, които последващо са тествани като матрици за имобилизиране на клетки от вида *Trichosporon cutaneum* R57, с оглед отстраняване на кадмиеви и медни йони от водни разтвори. За установяване ефективността на получените системи върху способността за отстраняване на металните йони е приложен кинетичен модел, с помощта на който е показано, че имобилизираните клетки върху хибридните матрици притежават по-висока ефективност за отстраняване на тежки метали в сравнение със свободните клетки. При имобилизираните клетки, ефективността на отстраняване на медни и кадмиеви йони достига своят максимум на 6-я час от култивирането, докато за свободните клетки това се постига едва след 24 часа [III-10].

За първи път са синтезирани хибридни материали на основата на ПВА/ТЕОС/МПТЕОС чрез зол-гел метода, които са тествани като матрици за имобилизиране на клетки от вида *Trichosporon cutaneum* R57, с оглед отстраняване на магнезиеви йони от водни разтвори. Включването на МПТЕОС към ПВА/ТЕОС матрицата е продиктувана от присъствието не само на хидроксилни групи, но и на тиолни ($-SH$) групи в хибридната матрица, което осигурява допълнителни места за имобилизация на клетки. Направено е сравнително изследване относно ефективността за отстраняване на магнезиеви йони от имобилизирани клетки както към ПВА/ТЕОС матрици, така и към ПВА/ТЕОС/МПТЕОС матриците с различно съдържание на МПТЕОС. Установено е, че най-висока ефективност за отстраняване на магнезиеви йони от водни разтвори притежават хибридните матрици с по-високо съдържание на МПТЕОС, в сравнение с останалите, очевидно резултат от наличието на тиолни групи в хибридната матрица [III-18].

Синтезирани са хибридни материали на основата на ПВА/ТЕОС, ПВА/АПТЕОС и ПВА/МПТЕОС, с помощта на зол-гел метода, които са използвани като матрица за имобилизиране на клетки от вида *Trichosporon cutaneum* R57. Изследвано е влиянието на вида на органосилана от хибридната матрица върху имобилизационния процес и възможността за отстраняване на хромни йони от води. Установено е, че ПВА/АПТЕОС и

ПВА/МПТЕОС хибридни матрици показват по-добър сорбционен капацитет в сравнение с ПВА/ТЕОС матрицата, което е резултат от присъствието на amino или тиолни групи съответно, които осигуряват допълнителни адсорбционни места за имобилизация [III-17].

3.3. Приложение на хибридни материали на основата на ПВА и органосилани за биомедицински цели.

Синтезирани са хибридни материали на основата на ПВА/ТЕОС, ПВА/АПТЕОС и ПВА/МПТЕОС с помощта на зол-гел метода, които са изследвани за цитотоксичност и клетъчна адхезия на 3T3 клетки. Проследена е клетъчната адхезия на клетките към получените хибридни материали в зависимост от присъствието на различни функционални групи представени в хибридните материали (-OH, -NH₂, -SH). Установено е, че ПВА/АПТЕОС хибридни матрици показват най-добра клетъчна адхезия на 3T3 клетки, което вероятно се дължи на присъствието на amino групи в матрицата, които подпомагат този процес [III-14].

Синтезирани са нови хибридни материали на основата на ПВА и ТЕОС с включени сребърни наночастици с изявена антибактериална активност чрез зол-гел метода. Получените хибридни материали са охарактеризирани чрез TEM, SEM и TGA, а тяхната повърхност чрез AFM и контактен ъгъл. Изследвана е цитотоксичността на получените хибридни материали в зависимост от концентрацията на сребро върху жизнеспособността на еукариотни 3T3 фибробласти. Получените резултати показват сравнително ниска цитотоксичност, която се променя незначително с увеличаване концентрацията на сребърни наночастици в хибридните материали. Проследена е и клетъчната адхезия на 3T3 клетки към хибридните материали. Установено е, че получените нови хибридни материали нямат негативен ефект върху клетъчния растеж и клетъчната пролиферация, което показва, че те успешно могат да бъдат използвани за биомедицински цели [III-16].

3.4. Приложение на хибридни материали на основата на ПВА и ТЕОС с включени сребърни и златни наночастици за биосензорни приложения.

Синтезирани са хибридни материали на основата на ПВА и ТЕОС с включени сребърни и златни наночастици. Това е постигнато чрез предварително получаване на сребърни (AgNps) и златни наночастици (AuNps) в разтвор на ПВА към които е добавен хидролизиран ТЕОС, с последващо изливане и сушене на разтвора, водещо до получаването на хибридни филми с включени сребърни и златни наночастици. Получаването на златни и сребърни наночастици в хибридната матрица е доказано с подходящи техники. Последващо към матриците е включен ензимът глюкоза оксидаза (GOD), с оглед разработване на амперометричен електрод за определяне на глюкоза. Изследвано е влиянието на различните компоненти от системата с оглед оптимизиране на експерименталните условия. Установено е, че бърз и чувствителен отговор се получава от системата с включени златни наночастици, за разлика от тази с включени сребърни наночастици. Получените резултати от електрохимичното изследване за системата ПВА/ТЕОС/AuNps/GOD показват, че включеният ензим в хибридните матрици запазва електрокаталитичната си активност за окисление на глюкоза, демонстрирайки висока чувствителност, нисък праг за детекция, и кратко време за отговор [III-15].

Хибридни материали на основата на ПВА и ТЕОС с включени сребърни или златни наночастици и ензимът саркозин оксидаза (SOD) нанесени на повърхността на графитен електрод са изследвани за определяне на саркозин във водни разтвори с различно рН. Установено е, че ПВА/ТЕОС/SOD ензимните електроди показват добър линеен диапазон, висока чувствителност и нисък праг на детекция. Включването на сребърни наночастици към тази система оказва неблагоприятен ефект при определяне на саркозин, за разлика от златните наночастици, чиято система показва значително подобрене във времето за отговор и k_m^{app} стойността [III-20].

Тези резултати показват, че хибридната система на основата на ПВА и ТЕОС с включени златни наночастици може да послужи като лесен и удобен начин за създаването на различни биосензори чрез включването на подходяща ензимна система в органичната-неорганична матрица.

4. Синтез и сравнително изследване на антимикробиалната активност на сребърни наночастици, стабилизирани с поливинилов алкохол (ПВА) и поливинил пиролidon (ПВП).

Синтезирани са сребърни наночастици, които са стабилизирани чрез поливинилов алкохол или поливинилпиролidon. Това е постигнато чрез термична или химична редукция на сребърни йони в разтвор от ПВА или ПВП до сребърни наночастици. Образоването на сферични сребърни наночастици (9-16 nm) е потвърдено с помощта на ТЕМ. Изследвана е антибактериалната активност спрямо *Staphylococcus aureus* (Грам-положителни бактерии), *Escherichia coli* (Грам-отрицателни ентеробактерии) и *Pseudomonas aeruginosa* (неферментативни Грам-отрицателни бактерии) чрез дисково дифузионен метод и метода на макроразреждане. Определена е минималната бактерицидна концентрация. Последващо е изследвана и доказана силната антифугицидната активност на получените сребърни наночастици стабилизирани с ПВП или ПВА спрямо еталонни и клинични щамове с доказана резистентност към един или повече антимикробиални агенти от вида: *Candida tropicalis*, *Candida krusei*, *Candida albicans*, *Candida glabrata*. За всеки щам е определена минималната фунгицидна концентрация. Изследвана е активността и спрямо спори от щам *Bacillus subtilis*. Получените резултати показват, че така получените сребърни наночастици стабилизирани с ПВА или ПВП могат успешно да бъдат прилагани като ефективни антимикробиални агенти срещу бактерии, гъби и спори [III-13; III-24].

Изследвана е възможността за приложение на така получените сребърни наночастици стабилизирани с ПВА за ин vivo изпитвания върху животински модели чрез дермален тест върху бели мишки [III-27].

5. Синтез, структура и поведение на нови поликапролактам (PCL) съполимери на основата на полиетилен оксид (PEO) - полипропилен оксид (PPO) - полиетилен оксид (PEO) макроактиватори.

Получени са нови съполимери на основата на поликапролактан чрез полимеризация с отваряне на пръстена на ϵ -капролактан (ϵ -CL) в присъствие на PEO-PPO-PEO макроактиватори. Като прекурсори за получаване на подходящи макроактиватори са използвани PEO-PPO-PEO триблок съполимери с крайни хидроксилни групи, известни с търговското наименование „Pluronic”, които са модифицирани с толуен 2, 4-диизоцианат. Макроактиватори с N-карбамоиллактанна структура са получени *in situ* в присъствие на ϵ -CL. Съполимеризационният процес стартира с добавяне на инициатор NaCl към реакционната система, водещо до получаването на съполимери, състоящи се от „гъвкави” сегменти, произтичащи от PEO-PPO-PEO блока и „твърди” сегменти, произтичащи от PCL блока. Получените съполимери са охарактеризирани и доказани чрез подходящи техники като ЯМР и ИЧ. Определени са зависимостите на степента на превръщане и молекулна маса с времето на полимеризация. Изследвано е влиянието на типа макроактиватор върху микроструктурата, композицията и молекулната маса на получените съполимери [III-19].

6. Получаване на органични-неорганични хибридни материали от системата Si-O-C-N-Ti(Zr).

Синтезирани са органични-неорганични хибридни материали, използвайки като прекурсори тетраметилортосиликат и триметилсилил изоцианат, които последващо са модифицирани с титанов и циркониев алкоксипропоксид. Разгледан е механизмът на гелообразуване и доказана структурата на получените хибридни материали с подходящи техники. Изследвана е структурата на получените хибридни материали преди и след пиролиза проведена до 1100 °C, с помощта на XRD, FTIR, ^{29}Si MAS NMR. Установено е, че структурната трансформация на хибридните материали започва след 800 °C. Стабилна остава само структурата на модифицираните с титаний хибридни материали дори и при 1100 °C, в сравнение с тази на модифицирани с цирконий хибридни материали [III-1; III-26].