

ВІДГУК

ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Максимчука Павла Олеговича

« Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$)»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Актуальність теми дисертації.

На цей час у світі спостерігається прискорений розвиток нанотехнологій і очікується, що в найближчі десятиліття саме використання нанотехнологій призведе до суттєвих змін у багатьох галузях діяльності людини. Нанотехнології і наноматеріали знаходять все більш широке застосування в біології і медицині, відкриваючи принципово нові шляхи для діагностики та лікування різних захворювань. Реалізація цих можливостей базується на досягненнях науки, що вивчає матеріали і процеси на нанометровому рівні. Тому виникає питання про необхідні матеріали, наночастинки яких можуть найбільш успішно виконувати ті чи інші функції, тобто про розвиток нанофізики в поєднанні з фізичним наноматеріалознавством. Це вимагає проведення широкого комплексу експериментальних і теоретичних робіт з метою пошуку найбільш перспективних матеріалів із необхідними властивостями. На цей час вже добре відомо, що на фізіологічні процеси на клітинному рівні впливає концентрація активних форм кисню, надлишок якої може привести до мутації клітин. Це визначає необхідність пошуку і детального вивчення наноматеріалів, за допомогою яких можна впливати на антиоксидантну активність (редокс-активність). На сьогоднішній день до числа перспективних матеріалів для біомедицини відносяться діелектричні нанокристали (НК) ортованадатів рідкісноземельних елементів, які можуть впливати на величину активних форми кисню. Тому ці матеріали активно досліджуються групами біомедичного профілю по всьому світу, але фізичні механізми редокс-активності цих нанокристалів досі остаточно не встановлені, нерідко суперечливі і залишаються предметом дискусій. Саме тому тема дисертаційної роботи Максимчука П.О. присвячена експериментальному дослідженню методами оптичної спектроскопії закономірностей редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$), безумовно, дуже актуальна. Актуальність дисертаційної роботи Максимчука П.О. підтверджується і тим, що ця робота

виконувалася згідно з планами науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках багатьох держбюджетних наукових тем.

Структура і зміст дисертації.

Дисертація Максимчука П. О. оформлена для наукової доповіді за сукупністю статей, складається зі вступу, п'яти розділів, підрозділами яких є наукові публікації здобувача (включаючи публікації у виданнях, віднесених до перших двох квартилів Q1/Q2 та до третього квартилю Q3), висновків, переліку використаних джерел та додатку. Загалом дисертація складає 277 сторінок друкованого тексту та містить 104 рисунка. Список використаних джерел складається з 814 найменувань.

У **Вступі** автором обґрунтована актуальність теми дисертації, відзначений зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, визначені основна мета та конкретні задачі роботи, наведена інформація про об'єкт, предмет та методи досліджень, сформульовані основні нові результати, вперше одержані в дисертації, та їх практичне значення.

У першому розділі «Механізми антиоксидантної дії нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$)» наведені результати досліджень антиоксидантної дії нанокристалів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) у водних розчинах та біологічних системах.

Методами рентгеноструктурного аналізу та просвічуючої електронної мікроскопії були визначені кристалічна структура та середні розміри і форма НК. Із застосуванням методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії було показано, що крім іонів ванадію у ступені окиснення V^{5+} , існує певна кількість іонів у нижчому ступені окиснення (V^{4+} та V^{3+}) і при цьому було встановлено, що кількість останніх зростає при зменшенні розміру частинок НК. Цей факт вказав на принципову можливість НК віддавати зайві електрони і діяти як відновники, що було підтверджено автором в ряді експериментів. Було досліджено взаємодію НК з сильним окиснювачем – перманганатом калію, а також аскорбіновою кислотою і показано, що НК суттєво пришвидшують процес відновлення цих речовин. Здатність НК нейтралізувати O_2 -радикал та H_2O_2 було перевірено з використанням люмінесцентних сенсорів і було встановлено, що редокс-властивості НК розвиваються за каталазо-подібним механізмом, який включає кілька циклів відновлення та окислення іонів ванадію на поверхні НК. Було продемонстровано, що НК ефективно нейтралізують гідроксил – радикали, що утворюються при опроміненні водного розчину рентгенівськими променями. Антиоксидантні властивості НК були підтверджені у біологічних середовищах. Було проаналізовано

механізм антиоксидантної дії на прикладі НК $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ по відношенню до перекису водню, однієї з найбільш розповсюджених АФК на клітинному рівні. Виходячи з аналізу спектрів поглинання та РФС спектрів НК після їх взаємодії з H_2O_2 , автором зроблено висновок, що реакція відновлення іонів $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$, дійсно, реалізується.

На основі отриманих експериментальних результатів, описаних у розділі 1, зроблено висновок про те, що НК $\text{REVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$) безперечно проявляють антиоксидантну дію як у безклітинному середовищі, так і у біологічних об'єктах. Другим важливим висновком було те, що найбільш імовірним механізмом такої редокс – активності є взаємодія АФК з електронами іонів ванадію у нижчих ступенях окиснення (V^{4+} і V^{3+}) на поверхні НК, що приводить до нейтралізації АФК та зміни валентності іонів ванадію.

У другому розділі «Вплив УФ-опромінення та взаємодії з перекисом водню на люмінесцентні властивості нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $\text{REVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$)» було показано, що опромінення УФ водних колоїдних розчинів, які містять НК $\text{REVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$), спричиняє оборотне фотознебарвлення люмінесценції іонів Eu^{3+} , при цьому ефективність фотознебарвлення суттєво залежить від розміру НК. Отримані експериментальні дані дозволили зробити висновок, що основним механізмом фотознебарвлення НК $\text{REVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$) є фотовідновлення іонів Eu^{3+} до Eu^{2+} за допомогою реакції перенесення електронів під час опромінення УФ. Найвища ефективність фотознебарвлення спостерігалася для НК $(\text{Gd}, \text{Y})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ з найменшим розміром, що пояснювалося автором найбільшою питомою поверхнею цих НК, в якій найбільша кількість іонів Eu^{3+} розташована біля поверхні НК. Було показано, що додавання H_2O_2 призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції Eu^{3+} , яке виявляється більш ефективним при збільшенні концентрації H_2O_2 . Для пояснення залежності ефективності гасіння люмінесценції Eu^{3+} від довжини хвилі запропоновані механізми (відновлення іонів ванадію $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ та гасіння люмінесценції іонів Eu^{3+} , розташованих на поверхні НК), відповідальних за цей процес, які підтверджувалися спектрами РФС.

В роботі було показано, що крім ефективного розкладання H_2O_2 за каталазо-подібним механізмом, люмінесценція домішкових іонів європію також є чутливою до процесу взаємодії НК з H_2O_2 , а отже може використовуватись для контролю концентрації АФК.

У третьому розділі «Механізми прооксидантної дії нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$)»

представлено результати дослідження впливу УФ-випромінювання на редокс-активність НК $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) та наведено механізми прооксидантної дії, запропоновані автором.

Експериментально автором було показано, що НК проявляють прооксидантну дію при опроміненні УФ, але при опроміненні рентгенівськими променями поведінка НК якісно змінюється і вони проявляють чітко виражену антиоксидантну активність. Автором було проведено обґрунтування поведінки НК при дії УФ опромінення з термодинамічної точки зору. Використовуючи розраховані ним зонні параметри (положення країв валентної зони і зони провідності) та значення окисно-відновних потенціалів АФК, автор показав, що реакція генерації АФК при опроміненні УФ термодинамічно вигідна.

В роботі було встановлено, що НК $REVO_4$ ($RE = Gd, Y, La$) при опроміненні УФ ефективно генерують гідроксил- та супероксид-радикали причому для НК $(Gd,Y)VO_4:Eu^{3+}$ розміром 2,1 нм динаміка генерації не є лінійною, а для НК $GdVO_4:Eu^{3+}$ розміром 7,7×15,7 нм динаміка майже лінійна на всьому інтервалі опромінення. Автор пояснює таку різницю високою дефектністю структури НК з малим розміром, в результаті чого при опроміненні УФ частка фотоіндукованих електронів і дірок захоплюється на локальні рівні, сформовані цими дефектами, приводячи до їх відновлення. Згодом захоплені носії заряду можуть вивільнятися з пасток, мігрувати до поверхні НК та, вступаючи у взаємодію з адсорбованими на поверхні НК киснем та водою, утворювати АФК вже без безпосереднього опромінення УФ в так званих «темнових» умовах. Було продемонстровано, що попередньо опромінені УФ НК в «темнових» умовах приводять до більш ефективного окиснення, чим розчин без НК, та розчин з НК без попереднього УФ-опромінення. Чим менше розмір НК, тим ефективніше йде окиснення. Таким чином, на основі аналізу отриманих експериментальних результатів зроблено висновки щодо залежності редокс-активності НК $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) від зовнішніх умов, механізмів складної нелінійної динаміки генерації гідроксил-радикалів нанокристалами при опроміненні УФ, та продемонстровано, що НК ортованадатів виявляють прооксидантну активність після попереднього УФ-опромінення.

Четвертий розділ «Способи керування редокс-активністю НК ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4$ ($RE = Gd, Y, La$)» містить результати, що стосуються розробки шляхів та способів керування окисно-

відновними властивостями НК, та можливих способів покращення редокс-дії наноматеріалів. На основі отриманих у перших трьох розділах результатах сформульовано низку підходів щодо керування редокс-активністю, а саме керування ефективністю генерації АФК, динамікою генерації АФК, та навіть типом редокс-активності, змінюючи її з антиоксидантною на прооксидантну і навпаки. Такі підходи дозволяють створити більш ефективні редокс-активні НК для подальшого використання у біологічних та медичних задачах.

П'ятий розділ «Редокс-активність комплексів з безвипромінювальним - перенесенням енергії електронного збудження на основі НК ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4$ ($RE = Gd, Y, La$)» присвячено дослідженню безвипромінювального перенесення енергії електронного збудження та редокс-активності комплексів складу «діелектричний НК – молекула фотосенсибілізатор» як у водних розчинах, так і у мікроконтейнерах карбонату кальцію. Показано, що при УФ збудженні комплексу «НК $GdVO_4:Eu^{3+}$ – МБ», як у водних розчинах, так і у пористих мікроконтейнерах карбонату кальцію, відбувається ефективно безвипромінювальне перенесення енергії електронного збудження від НК до молекул барвника МБ. Такі комплекси демонструють високу ефективність генерації АФК під дією УФ-опромінення, пов'язану як з утворенням $\bullet OH$ -радикалів НК, так і генерацією синглетного кисню за рахунок безвипромінювального перенесення енергії електронного збудження від НК до молекул МБ.

Наукова новизна роботи.

В дисертаційній роботі на сучасному науковому рівні з використанням методів оптичної спектроскопії проведено комплексне дослідження механізмів редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$). Виконано великий об'єм експериментальних робіт, проведено детальний аналіз результатів, виявлено деякі загальні закономірності. Автору дисертації вдалось встановити механізми редокс-активності цих нанокристалів, механізми впливу зовнішніх факторів на протікання окисно-відновних процесів і люмінесцентні властивості та продемонструвати способи керування редокс-характеристиками.

Уважне вивчення дисертації «Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$)» та наукових публікації, що зараховані за темою дисертації, дозволяє стверджувати, що

результати роботи є оригінальними, однозначно мають вагоме наукове та практичне значення, та **характеризуються науковою новизною**.

Хочу відзначити основні найважливіші, з моєї точки зору, нові результати дисертаційної роботи:

1. На основі результатів проведеного широкого комплексу експериментальних робіт з використанням сучасних методів оптичної спектроскопії переконливо доведено, що нанокристали $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) виявляють ефективну антиоксидантну дію відносно активних форм кисню (перекису водню, супероксид-, гідроксил- та пероксил-радикалів). Запропоновано конкретний механізм антиоксидантної дії шляхом проходження каталазоподібних реакцій з редокс-циклінгом іонів ванадію (V^{4+}/V^{5+} та V^{3+}/V^{4+}). Дисертаційна робота ще раз демонструє особливу роль іонів із змінною валентністю у фізичних і фізико-хімічних процесах різного типу. В данному випадку наявність саме таких іонів дає можливість нанокристалам $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) нейтралізувати активні форми кисню.

2. Спостережено вплив антиоксидантних процесів на люмінесцентні властивості нанокристалів (зниження інтенсивності або гасіння люмінесценції іонів європію Eu^{3+}) та запропоновано механізм, який визначає цей вплив (зменшенню ефективності перенесення енергії по групах VO_4^{3-} до іонів Eu^{3+} та гасіння люмінесценції Eu^{3+} ОН-групами, які утворюються на поверхні нанокристалу через розкладання H_2O_2).

3. Встановлено вплив зовнішніх факторів: УФ –та рентгенівського опромінення, витримки у темряві після попереднього опромінення УФ, активування іонами Eu^{3+} , комбінації цих факторів на характер редокс-активності нанокристалів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$). Показано, що при дії УФ-опромінення спостерігається прооксидантний ефект, а наступна витримка у темряві після опромінення УФ цей ефект посилює. В той же час при використанні рентгенівського опромінення чітко проявляється антиоксидантна дія. Активування іонами Eu збільшує ефективність «темної» генерації супероксид-радикалів, а рентгенівське опромінення пришвидшує та збільшує ефективність генерації гідроксил-радикалів на поверхні нанокристалів. Встановлено механізми дії зовнішніх факторів і показано, як, використовуючи ці знання, можна керувати редокс-характеристиками для отримання ефективних біологічно-активних матеріалів.

4. Показано, що опромінення УФ водних колоїдних розчинів, які містять НК $REVO_4: Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$), спричиняє оборотне фотознебарвлення люмінесценції іонів Eu^{3+} , і зроблено висновок, що основним механізмом фотознебарвлення НК

REVO₄: Eu³⁺ (RE = Gd, Y, La) є фотовідновлення іонів Eu³⁺ до Eu²⁺ за допомогою реакції перенесення електронів під час опромінення УФ.

5. Встановлено прооксидантну дію комплексів «нанокристал GdVO₄:Eu³⁺ - фотосенсибілізатор метиленовий блакитний (МБ)», як у водних розчинах, так і у пористих мікроконтейнерах карбонату кальцію. Показано, що причиною цього є безвипромінювальне перенесення енергії електронного збудження від нанокристалів до молекул фотосенсибілізатора.

Достовірність наукових результатів, обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій

Отримані автором результати є добре **обґрунтованими**, всі висновки дисертації базуються на ретельно проведеному аналізі експериментальних даних. Автором запропоновано досить цілісну та наочну концепцію, що дозволяє пояснити особливості редокс-дії нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів особливостями дефектної структури поверхні нанокристалів та присутністю іонів зі змінною валентністю. Детально проведений автором комплексний всебічний аналіз проблеми формування редокс-властивостей нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів із залученням сучасного експериментального обладнання та як добре відомих, так і новітніх методик дослідження фізичних властивостей нанокристалів свідчить про **достовірність** результатів, отриманих в дисертаційній роботі.

Повнота викладу опублікованих результатів дисертації.

Результати дисертації повністю відображено у опублікованих автором 30 наукових працях, у т.ч. 1 монографії, 15 статтях в міжнародних фахових журналах (в тому числі 14 статтях у виданнях, що належать до першого (Q1) та другого (Q2) кuartилів, 1 статті у виданні, що належать до третього (Q3) кuartилю відповідно до класифікації SCImago Journal & Country Rank), а також 1 патенті України на корисну модель, 2 статтях у збірниках наукових праць міжнародних конференцій та 11 тезах доповідей на наукових конференціях.

Практична цінність дисертаційної роботи Максимчука П.О. полягає, перш за все, в одержанні нових фундаментальних знань стосовно особливостей редокс-процесів у наносистемах при наявності у їх складі іонів зі змінною валентністю присутність яких визначає специфіку механізмів цих процесів. Досліджені

наноматеріали можуть розглядатися як дуже зручні модельні об'єкти, на прикладі яких можна демонструвати вплив змінної валентності на проявлення окисно-відновних ефектів. Ідеї та підходи, розвинуті у дисертації і одержані результати вказують на майбутні перспективні напрями проведення експериментальних і теоретичних досліджень як для поглиблення вже одержаних знань, так і появи нових гіпотез і теорій.

Отримані автором результати у подальшому можуть бути використані для розробки на основі нанокристалів $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) ефективних інструментів для боротьби з оксидативним стресом в клітинах та тканинах. Ці матеріали можуть знайти застосування в розробці нових лікарських препаратів для лікування різних захворювань, пов'язаних з порушенням окисно-відновного балансу. Крім цього, автором було показано, що нанокристали ортованадатів рідкісноземельних елементів можуть використовуватись також у якості люмінесцентних сенсорів АФК, що має відкрити нові шляхи практичного застосування даних матеріалів, зокрема, дати можливість отримання біологічно-активних агентів, які одночасно можуть застосовуватись для візуалізації внутрішньоклітинної концентрації АФК та для зниження рівня АФК у клітині.

Дискусійні питання стосовно положень докторської дисертаційної роботи:

1. Як слідує із дисертаційної роботи (підрозділ 2.1), при УФ-опроміненні водних колоїдних розчинів НК $REVO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Gd, Y, La$) має місце оборотне зниження інтенсивності люмінесценції Eu^{3+} і припускається, що основним механізмом цього процесу є фотовідновлення іонів $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ під дією УФ-опромінення (іони Eu захоплюють електрони), що підвищує загальну “темнову” генерацію порівняно з неактивованими НК. Оскільки двовалентний європій характеризується d-f люмінесценцією у ближньому УФ/видимому діапазоні, чи спостерігався у спектрах люмінесцентний сигнал від такого відновленого Eu^{2+} ?

2. Чи не протиречить назві об'єкта “ортованадати рідкісноземельних елементів” формула, в яку введена і назва активатора? Чи не можна було би не вводити в формулу для ортованадатів назву активатора, а просто в дисертації сказати про те, який активатор використовувався? Хотілось би також знати, як і в якій концентрації вводився активатор Eu^{3+} у нанокристали і чи впливає концентрація активатора на які-небудь процеси, що досліджувались. Чи досліджувались нанокристали без активатора?

3. Як обґрунтувати, що саме внаслідок зменшення розміру наночастинок НК, імовірність прояву антиоксидантної дії зростає? Чи не може бути пов'язана ця імовірність також з хімічним складом НК, який визначає як кількість іонів ванадію різних типів, так і конкретну мікроструктуру?

4. В дисертації неодноразово говориться про вакансії кисню у НК і припускається, що при зменшенні розміру НК концентрація кисневих вакансій зростає. Як можна пояснити походження кисневих вакансій? На основі чого робиться висновок, що чим менше розмір НК, тим більше концентрація кисневих вакансій. Чи можливо створення дефектів іншого типу?

5. У підрозділі 3.1 дисертаційної роботи було показано, що нанокристали ортованадатів ефективно генерують гідроксил-радикали під дією УФ-опромінення. Припускається, ефективність генерації повинна залежати від розміру НК, оскільки для менших НК питома поверхня є більшою. Проте, на діаграмі генерації гідроксил-радикалів не проявляється явна залежність цієї генерації від розміру НК. У чому може бути причина?

6. У дисертаційній роботі для дослідження редокс-активності НК, тобто здатності генерувати чи нейтралізувати АФК, використовувались люмінесцентні методи та різні специфічні і не специфічні люмінесцентні сенсори. Як відомо для реєстрації АФК також можна використовувати методи ЕПР. Чи використовувались ці методи у якійсь мірі як альтернативні до люмінесцентних при виконанні роботи?

7. У підрозділі 5.3 роботи було встановлено, що при УФ збудженні комплексу «НК $GdVO_4:Eu^{3+}$ – МБ» як у водних розчинах, так і у пористих мікроконтейнерах карбонату кальцію, відбувається генерація АФК. Чи спостерігалась прооксидантна дія комплексів НК-ФС при рентгенівському збудженні, адже у такому випадку комплекси можна було б застосовувати для лікування глибоко локалізованих новоутворень?

8. У підрозділі 3.3 дисертаційної роботи було показано, що нанокристали ортованадатів виявляють прооксидантну активність навіть після закінчення УФ-опромінення, а ефективність такої «темної» генерації $O_2^{\cdot-}$ і $\bullet OH$ -радикалів корелює з концентрацією дефектів. Чи були спроби для підвищення ефективності «темної» генерації збільшити концентрацію дефектів і ввести у нанокристали додатково дефекти, наприклад, неізовалентні домішки?

Хочу зазначити, що наведені вище дискусійні питання не знижують загальної оцінки проведеної автором роботи, яка за повнотою розкриття поставленої

проблеми, актуальністю та потенційним прикладним значенням без сумніву відповідає вимогам, що ставляться до докторських дисертацій. Дисертація за своїм змістом та спрямованістю повністю відповідає спеціальності, за якою вона захищається: 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

На основі детального вивчення дисертації та наукових публікацій, зарахованих за темою докторської дисертації, можна констатувати, що робота **Максимчука Павла Олеговича «Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів $REVO_4:Eu^{3+}$ (RE = Gd, Y, La)»** є завершеною науковою працею на актуальну тему, з повністю обґрунтованими науковими положеннями і висновками та відсутністю академічного плагіату, фабрикації чи фальсифікації. Таким чином, робота повністю відповідає вимогам «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою КМУ від 17 листопада 2021 р. №1197, а її автор Максимчук Павло Олегович заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук, професор,
професор кафедри фізики навчально-наукового
інституту комп'ютерного моделювання,
прикладної фізики та математики
Національного технічного університету
"Харківський політехнічний інститут"



Олена РОГАЧОВА

Підпис <i>Олена Рогачова</i> ЗАСВІДЧУЮ: ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР НАЦІОНАЛЬНОГО-ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ" " " " 20__	ЗАПЦЕВ Ю. І.
--	--------------