

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Жарикова Алексея Александровича**  
**на тему: «Радиационно-индуцированная сборка наночастиц золота и**  
**серебра, стабилизированных функциональными группами поли-1-**  
**винил-1,2,4-триазола»**  
**по специальности 1.4.4 – Физическая химия**

Уникальные оптические, электронные и каталитические свойства наночастиц благородных металлов, в частности золота и серебра, являются причиной повышенного внимания к материалам на их основе. Наночастицы с размерами от одного до нескольких нанометров представляют особый интерес благодаря проявляемым ими квантово-размерным эффектам и высокой удельной поверхности. В последние десятилетия повышенное внимание уделяется функциональным металлополимерным нанокомпозитам, сочетающим в себе как свойства нанодисперсного компонента, зависящие от его размера, так и обладающие преимуществами, которые может обеспечить полимерная матрица. Такие металлополимерные композиты могут служить отличными кандидатами для разработки передовых биосенсоров, систем доставки лекарств компонентов тераностики и фотодинамической терапии. В связи с этим наибольшее внимание уделяется биосовместимым и химически стабильным полимерам. В этой связи видится перспективным использование неионогенных полимеров на основе триазолов, которые являются биосовместимыми, нетоксичными, гидрофильными, химически стабильными. Кроме того, триазольные звенья являются сильными лигандами для ионов переходных и благородных металлов, что обеспечивает эффективные стабилизирующие свойства полимеров на основе триазолов по отношению к наночастицам металлов.

За последние десятилетия было разработано множество подходов к синтезу наночастиц благородных металлов, при этом восстановление ионов

металлов в присутствии макромолекулярных стабилизаторов является, одним из наиболее распространенных способов. Ионы золота и серебра легко восстанавливаются различными химическими агентами. Однако в случае необходимости получения высокочистых нанокомпозитов, радиационно-химическое восстановление выглядит особенно привлекательным. Уже более полстолетия радиационно-химические подходы широко используются для синтеза металлических наночастиц, получения различных полимерных материалов и их модификации. Возможность управления в широких диапазонах различными параметрами ионизирующего излучения обеспечивает уникальные возможности для получения материалов с заданными свойствами. Радиационно-химическое восстановление ионов металлов позволяет получать наночастицы контролируемого размера без примесей, характерных для иных способов синтеза, что особенно важно при получении материалов биомедицинского назначения и для использования в катализе. Кроме того, радиационно-инициированная полимеризация позволяет получать материалы без остатков инициаторов или катализаторов и дает возможность проводить реакции без нагревания. В этой связи выбор темы диссертационной работы Жарикова А.А., посвященной получению полимерного композитов на основе поливинилтриазола и наночастиц серебра и золота контролируемого размера с использованием методов химии высоких энергий безусловно является **актуальной**.

**Научная новизна** диссертационной работы Жарикова А.А. заключается в том, что был предложен простой и “чистый” подход для получения биосовместимых полимерных композитов на основе наночастиц золота и серебра, и поливинилтриазола с ультрамалыми размерами от 1 до 10 нм и узким распределением с использованием ионизирующего излучения. Показана возможность простой и точной настройки размеров синтезируемых наночастиц, контролируя исходные рН среды и соотношение функциональных групп и ионов металла. Экспериментально установлено, что снижение рН увеличению средних размеров как наночастиц серебра, так

и золота. Автором разработан метод одnoreакторного синтеза наночастиц серебра и золота, стабилизированных макромолекулами поливинилтриазола, заключающийся в одновременном восстановлении ионов металлов и полимеризации винилтриазола при облучении водно-спиртовых растворов комплексов винилтриазол-металл. Предложена кинетическая схема протекающих процессов. Обнаружен ингибирующий эффект ионов Au(III) на процессы радиационно-индуцированной полимеризации ВТ.

Полученные в результате выполнения диссертационной работы систематические данные о влиянии условий радиационно-химического синтеза (рН, соотношения компонентов, мощность дозы и др.) на кинетику протекающих процессов и размеры стабилизированных полимерной матрицей наночастиц серебра и золота имеют **практическую и теоретическую ценность** и могут быть использованы для разработки новых композитных полимерных материалов с заданными свойствами. Стоит отметить, что полученный нанокомпозит на основе ПВТ-серебро проявил высокую антибактериальную активность в отношении микроорганизмов *E. coli*, *P. aeruginosa* и *K. Pneumoniae*, что в перспективе дает возможность получения на его основе материалов биомедицинского назначения и антибактериальных покрытий.

Диссертационная работа Жарикова А.А. изложена на 165 страницах и состоит из введения, четырех глав, заключения, основных результатов и выводов. Работа содержит 75 рисунков, 22 таблицы, список процитированной литературы из 164 наименования и одного приложения.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, поставлены цели и задачи исследования, продемонстрирована научная новизна и практическая значимость работы, а также личный вклад автора

**Первая глава** представляет собой литературный обзор по теме диссертационной работы. Автором проанализирован большой объем литературных данных по предмету исследования. В нем рассмотрены свойства наночастиц и перспективы их применения. Проведен подробный

анализ их оптических свойств. Рассмотрены общие подходы к получению металлических наночастиц и методам их стабилизации. Проведен систематический анализ литературы по радиационно-химическому синтезу наночастиц серебра и золота. Отмечены особенности процессов радиационно-индуцированного получения металлических наночастиц в присутствии макромолекул полимеров и процессов радиационно-индуцированной полимеризации и модификации макромолекул полимеров в водных средах. Обоснование выбора ПВТ в качестве стабилизирующей матрицы для наночастиц золота и серебра.

Во второй главе представлена методика проведения эксперимента. Приведены характеристики использованных химических реактивов и материалов и методика приготовления растворов для облучения. Кинетика формирования наночастиц изучалась методом оптической спектроскопии. Образование комплексов металл-полимер определялось потенциометрическим титрованием и спектрофотометрически. Полученные наночастицы, стабилизированные полимером были охарактеризованы методом просвечивающей электронной микроскопии в светлом и в темном поле. Кристаллическая структура наночастиц установлена методом электронной дифракции. Молекулярная масса ПВТ определялась методом гель-проникающей хроматографии.

В третьей и четвертой главах диссертационной работы представлены полученные результаты и проведено их обсуждение. В качестве наиболее значимых полученных результатов можно отметить следующие:

- показана возможность эффективного радиационно-индуцированного получения наночастиц золота и серебра в присутствии макромолекул ПВТ в широком диапазоне значений pH (2,0 – 6,0) и отношения функциональных групп к ионам металла (25/1 – 2,5/1).
- установлено, что снижение pH способствует увеличению размеров образующихся наночастиц золота и серебра. Этому способствует уменьшение радиационно-химического выхода гидратированных электронов,

снижение вклада реакций зародышеобразования и увеличение вклада процессов роста наночастиц.

- использование формиата натрия вместо этилового спирта в качестве акцептора гидроксильных радикалов приводит к резкому уменьшению средних размеров образующихся наночастиц золота, как в сильноокислых, так и слабоокислых средах.

- разработаны методики синтеза металлополимерных нанокомпозитов на основе ПВТ посредством облучения водных дисперсий и растворов макромолекулярных комплексов ПВТ-Ag(I), ПВТ-Au(III), а также комплексов VT-Au(III), VT-Ag(I) рентгеновским излучением.

- установлено, что ионы Au(III) влияют на полимеризацию винилтриазола. Увеличение начальной концентрации Au(III) приводит к ингибированию превращения винилтриазола в полимер. Более того, было выявлено, что интенсивная полимеризация и стадия зарождения наночастиц протекают в одном и том же диапазоне поглощенных доз.

**Достоверность** результатов, полученных с использованием набора современных физико-химических методов не вызывает сомнения, а **выводы**, сделанные автором на основании проведенных исследования, в целом отражают содержание работы и являются обоснованными.

Основные результаты исследования были опубликованы в виде 5 статей в рецензируемых периодических изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI. Работы по теме диссертации полностью отражают ее содержание. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

При прочтении текста диссертации у оппонента возникли следующие **замечания и вопросы**, требующие уточнения:

1. Насколько полно удалялся кислород воздуха из раствора при времени барботирования всего 2 минуты? Проводилась ли оценка?

Наличие существенного количества растворенного кислорода может оказывать существенную роль на первоначальные радиационно-химические процессы.

2. С чем связан выбор конкретных значений рН для исходных растворов и почему они отличались для серебра и золота?
3. С чем может быть связано, что максимальная скорость восстановления серебра (исходя из изменения интенсивности полосы ППР), наблюдаемая при рН 2.4, практически в 2 раза больше, чем при рН 6 и, примерно, на 20% выше, чем при рН 2.0?
4. На положение максимума поглощения ППР НЧ, в том числе, влияет заряд поверхности. Существенное смещение максимума ППР в красную область ранее наблюдалось при накачке НЧ золота и серебра электронами (облучение УФ-светом, облучение электронами, разложение борогидрида на поверхности НЧ и тд.). Для систем Ag-ПВТ интенсивность поглощения практически перестает расти после доз 5-10 кГр, однако положение максимума поглощения продолжает смещаться в плоть до дозы 20 кГр. Действительно ли это связано только с восстановлением остаточных ионов на поверхности НЧ, а не с зарядкой поверхности? Проводилась ли оценка степени восстановления ионов серебра иными методами, кроме как спектрофотометрически?
5. Автор приводит кривую потенциометрического титрования только для раствора Ag(I)-ПВТ при рН = 6, при этом в тексте указывается, что даже при рН = 2 при соотношении 1/25 более 90% ионов Ag связано с ПВТ. Действительно ли это так? Почему не приведены кривые титрования для рН 2 и 2.4?
6. Не указаны погрешности измерений, стандартные отклонения и др.
7. Стилистические и грамматические ошибки.
8. Отклонение оформления диссертации от требований ГОСТ.

Вместе с тем, указанные замечания не снижают значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4 – Физическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Жариков Алексей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
лаборатории радиационных технологий  
ФГБУН Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Абхалимов Евгений Владиленович

21 февраля 2024 года

Контактные данные:

тел.: 7(495)333-73-77, e-mail: [abkhalimov@ipc.rssi.ru](mailto:abkhalimov@ipc.rssi.ru)

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4

ФГБУН Институт физической химии

и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, лаборатория радиационных технологий

Тел.: 7(495)333-73-77, e-mail: [abkhalimov@ipc.rssi.ru](mailto:abkhalimov@ipc.rssi.ru)

Подпись сотрудника ФГБУН Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Абхалимова Е.В. удостоверяю:

*Секретарь Ученого совета ЦФХЭ РАН  
К.х.м. Варшавский П.Б.*

*21 февраля 2024*