

## **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

Диссертационная работа Алексея Александровича Жарикова посвящена экспериментальному исследованию процессов формирования металлополимерных нанокомпозитов на основе наночастиц серебра или золота и поливинилтриазола (ПВТ) в условиях радиационного инициирования таких процессов. Основным направлением исследований была выработка представлений о влиянии различных факторов на формирование наночастиц с целью контроля их размера и условий стабилизации полимерными молекулами. Основными методами исследования были спектроскопия электронного поглощения, просвечивающая электронная микроскопия, турбидиметрия, потенциометрическое титрование.

Работа, включая 1 приложение, изложена на 165 страницах. Основными разделами являются введение, 4 главы, заключение, перечисление основных результатов и выводов, а также список литературы, содержащий 164 ссылки. Автореферат соответствует по содержанию диссертационной работе. Опубликованные работы достаточно полно и достоверно отражают содержание диссертации.

Во введении автор кратко обосновывает актуальность исследований в области разработки новых подходов к получению металлополимерных нанокомпозитов с заданными характеристиками и обращает внимание на

уникальные особенности радиационного инициирования процессов как формирования наночастиц, так и полимеризации. Здесь же автор формулирует основную цель работы как изучение физико-химических закономерностей радиационно-индуцированного формирования металлополимерных композитов с наночастицами золота и серебра. Далее перечисляются конкретные решаемые задачи, объекты и методология исследования. Автор характеризует научную новизну и значимость полученных результатов, описывает степень их апробации, обосновывает их достоверность, подкрепляемую публикациями в высокорейтинговых журналах в области физической химии. Здесь же автор формулирует положения, выносимые на защиту, и характеризует свой личный вклад в проведенные исследования.

Обзор литературы (гл. 1) автор начинает с обсуждения различных применений наночастиц золота и серебра в области катализа, фотокатализа, биосенсорики и т.д. Особое внимание обращается на выраженные антибактериальные и фунгицидные свойства наночастиц серебра и применение наночастиц золота в тераностике онкологических заболеваний, что делает препараты и материалы на основе таких наночастиц интересным объектом для медицинских приложений. Автор указывает, что важным фактором, определяющим применение наночастиц металлов в той или иной области, является их размер, что, в свою очередь, делает важным разработку методик контролируемого формирования этих объектов.

Отдельный раздел посвящен явлению плазмонного резонанса и связи соответствующей полосы оптического поглощения с размерами наночастицы или другими факторами, такими как адсорбция молекул на поверхности наночастицы или полярность окружающей среды. Детальное обсуждение этого явления важно для последующего анализа спектров электронного поглощения растворов наночастиц, оценки их характерных вероятных размеров и ряда других параметров.

Значительный объем Гл. 1 отведен обсуждению подходов к стабилизации наночастиц, в частности, малых и ультрамалых, с размером порядка единиц нанометров. Автор излагает общие модельные представления о процессах зарождения наночастиц металлов и их последующего формирования, а также об условиях, способствующих формированию наночастиц с узким распределением по размерам.

Далее автор излагает и обосновывает идею применения высокоэнергетического облучения растворов, содержащих катионы металлов, для получения наночастиц металлов. Согласно этой идее, возникновение интермедиатов с различными восстановительными свойствами определяет как скорость нуклеации, т.е. скорость образования атомов металла, так и последующее восстановление заряженных кластеров металла при формировании более крупных наночастиц. Причем влияние радиационно-генерируемых интермедиатов на разные стадии процесса, т.е. в разных временных диапазонах, может меняться в зависимости от различных факторов, таких как рН или наличие акцепторов радикалов. В последующих главах эта идея используется для интерпретации экспериментальных результатов.

Далее автор обсуждает факторы, определяющие ограничение размера и стабилизацию наночастиц за счет взаимодействия с полимерными молекулами, а также излагает общие сведения о механизмах радиационно-иницированной полимеризации и модификации полимеров. Автор справедливо указывает, что в условиях облучения одновременное протекание формирования наночастиц и полимеризации указанные процессы могут влиять друг на друга.

В заключительной части (раздел 1.3.5) обзора литературы обосновывается выбор ПВТ как матрицы для создания металлополимерных нанокомпозитов. Автор, в частности, указывает на биосовместимость этого полимера и на возможности создания более чистых в химическом отношении

металлополимерных нанокомпозитов с использованием высокоэнергетического облучения.

По итогам прочтения главы 1 можно отметить, что приведенный в литературном обзоре материал достаточен для понимания и анализа представленных в работе результатов. Эта глава подкрепляет актуальность проблемы, решаемой в рамках диссертации, и объясняет поставленные автором цель и задачи, которые еще раз формулируются в конце главы 1.

В отношении главы 1 можно заметить, что при исследовании полидисперсных систем необходим учета множества факторов, определяющих ход процессов. Однако, объем этой главы представляется завышенным, в частности, за счет изложения некоторых деталей, касающихся возможных реакций восстановления в ходе формирования наночастиц или радиационной полимеризации. Эти детали были бы важны при построении количественных моделей исследуемых процессов, однако такой задачи в диссертации поставлено не было.

При изложении литературных данных имеют место неточности. Например, автор называет первичным радиационно-химическим выходом частиц количество частиц, условно вышедших в объем на достаточно больших временах. В то же время, для полярных водных растворов эти выходы различаются менее, чем вдвое, что не принципиально с точки зрения решаемых в диссертации задач.

Глава 2 посвящена описанию применяемых в работе экспериментальных методик и некоторых методических деталей. В целом, данная глава дает только общее представление о методической стороне работы, поскольку объем фактического материала весьма мал. Отчасти это компенсируется при описании результатов экспериментов, однако на некоторые вопросы о деталях экспериментов, которые возникают по мере чтения диссертации, ответы в тексте диссертации обнаружить не удалось. В целом, также можно отметить, что используемые методики являются хорошо отработанными, а получаемые таким образом данные являются надежными.

В описании экспериментальной методики следует выделить один момент. В тексте указано, что облучение исследуемых водных растворов проводили в пробирках диаметром 8 мм. По предположению автора, это обеспечивает достаточно равномерное генерирование продуктов радиолиза в объеме раствора. С этим трудно согласиться, так как при используемых энергиях квантов характерная глубина проникновения излучения в образец сравнима с его диаметром. По-видимому, автором предполагается, что вышедшие в объем радиационно-генерируемые частицы успевают распределиться по объему за счет диффузии до протекания реакций с их участием. Однако такое предположение является необоснованным. Более того, на приведенных в работе микрофотографиях можно заметить, что наночастицы распределены в объеме неравномерно или даже выстроены в линию (см. рис. 4.11). Можно предположить, что такое распределение уже сформированных наночастиц определяется тем, что гидратированные электроны не успевают не только распределиться по объему образца, но и выйти в объем в том смысле, что удалиться от трека на заметное расстояние, т.е. это распределение наночастиц опосредовано отражает структуру трека ионизирующих частиц. С другой стороны, в условиях низкой локальной плотности первичных ионизаций для качественной интерпретации полученных в диссертации результатов это обстоятельство не существенно.

В гл. 3 «Физико-химические аспекты радиационно-индуцированного формирования наночастиц серебра и золота в системах на основе ПВТ» автор начинает изложение с результатов исследования наночастиц серебра. Он последовательно рассматривает образование комплексов между катионами металлов ПВТ при разной степени протонирования мономерных звеньев полимера, изменения спектров электронного поглощения дисперсий ПВТ-Ag(I) при разных дозах облучения, анализирует распределение наночастиц по размерам, зависимости от условий эксперимента. Формирование кристаллических наноструктур доказывается автором с помощью измерения микродифрактограмм. Важной частью данного исследования является

определение радиационного выхода образования наночастиц серебра, который меняется при превышении некоторого значения поглощенной дозы. Автор объясняет этот результат наличием двух режимов сборки наночастиц, различающихся тем, что на более поздних этапах формирования наночастиц происходит изменение их характеристик и восстановление адсорбированных на них катионов металла может протекать при участии не только гидратированных электронов, но и органических радикалов-

Аналогичное исследование проведено и использованием водно-спиртовых дисперсий комплексов ПВТ-Au(III). Если сравнивать с вышеупомянутым случаем наночастиц серебра, то процессы как комплексообразования ионов золота с макромолекулами ПВТ, так и формирования наночастиц золота, более сложны по ряду причин. Такой причиной, например, является то, что золото может присутствовать в растворе в разных степенях окисления и что имеется индукционный период в формировании золя. Тем не менее, в работе показано, что взаимодействие триазольных групп ПВТ как с катионами серебра и золота, так и с уже сформированными наночастицами, обеспечивает стабилизацию наноструктур этих металлов в водно-спиртовых дисперсиях. Удаётся формировать наночастицы относительно малых размеров, причем на эти размеры удаётся влиять с помощью варьирования рН среды и природы акцептора ОН радикалов. Автор приводит достаточно убедительное физико-химическое обоснование полученным результатам.

Как недостаток в оформлении главы 3 (как и следующей главы 4) следует отметить то, что на рисунках со спектрами поглощения на горизонтальной оси нет рисок, а вертикальная ось подписана «поглощение», хотя показана оптическая плотность.

Глава 4 посвящена исследованию формирования металлополимерных наноконкомпозитов в условиях, когда наночастицы и полимерные молекулы возникают в одном и том же облученном растворе. Данная глава начинается с рассмотрения процесса полимеризации винилтриазола в водно-спиртовых

растворах. Показано, что практически полная конверсия мономера имеет место уже при сравнительно небольших поглощенных дозах. В этом же разделе анализируется влияние поглощенной дозы и добавок спирта на характерную молекулярную массу образующегося полимера. Далее автор показывает, что при наличии в водно-спиртовом растворе, кроме винилтриазола, катионов серебра, расхождение мономера происходит заметно быстрее, чем формирование наночастиц, т.е. можно считать, что эти стадии слабо влияют друг на друга и идут последовательно: сначала образуется металлополимерный комплекс ПВТ-Ag(I), а затем уже генерируются наночастицы. В присутствии катионов Au(III), напротив, полимеризация VT и процессы восстановления катионов золота обнаруживают сильное взаимное влияние, которое, в частности, выражается в ингибировании полимеризации. Автор предлагает кинетическую схему для объяснения эффекта ингибирования при малых поглощенных дозах. В конечном итоге, при больших дозах «однореакторный» подход и в случае золота позволяет обеспечить генерацию и стабилизацию наночастиц, которые имеют несколько больший размер, чем при использовании дисперсий с ПВТ.

В Заключении автор обобщает результаты исследований, подчеркивает перспективность использованного подхода к синтезу металлополимерных наноконпозитов, предлагает возможные направления дальнейших исследований. Затем автор формулирует основные результаты и выводы.

В приложении к тексту диссертации приведены результаты антибактериальных испытаний металлополимерных наноконпозитов ПВТ-Ag, синтезированных по описанным в диссертации методикам в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Испытания выполнены в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и Иркутском научном центре хирургии и травматологии. Показано, что такие наноконпозиты обладают высокой антибактериальной активностью в отношении изученных микроорганизмов.

В целом диссертационная работа Жарикова А.А. представляет собой добротную, оригинальную и законченную работу, направленную на решение актуальной проблемы развития методов синтеза металлополимерных нанокомпозитов с заданными свойствами. Получены новые результаты, имеющие значение для различных областей химической физики и физической химии, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах. Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационной работы не вызывают сомнений. Полученные в диссертационной работе научные результаты обосновывают положения, вынесенные на защиту.

К наиболее важным результатам диссертационной работы Жарикова А.А. следует отнести установление физико-химических факторов, которые определяют влияние рН среды на размеры образующихся наночастиц золота и серебра в условиях радиационно-индуцированного восстановления ионов  $\text{Ag(I)}$  и  $\text{Au(III)}$  в присутствии поливинилтриазола. Кроме этого, на примере добавления спирта показано, что управляемая конкуренция между реакциями с участием радикальных интермедиатов является дополнительным инструментом влияния на процесс формирования как наночастиц, так и полимерной матрицы. Также следует отметить, что в работе реализован метод одnoreакторного синтеза наночастиц серебра и золота, стабилизированных макромолекулами ПВТ, причем этот метод обеспечивает сравнительно высокую химическую чистоту получаемого нанокомпозита.

В отношении рассматриваемой диссертации, кроме уже сделанных замечаний к содержанию отдельных глав диссертации, можно высказать следующее общее замечание терминологического характера. В диссертации довольно часто встречаются формулировки, имеющие отношение к кинетике процесса («кинетика формирования ... наночастиц» (стр. 6), «кинетика и механизм радиационно-индуцированных процессов» (стр. 7), «кинетика зародышеобразования» (стр. 8), «изучение кинетики формирования» (стр.78), «кинетика формирования наночастиц» (стр. 108), «наблюдаемые особенности



кинетики полимеризации» стр. 133 и т.п.). Однако под этим понимается не явная зависимость от времени, а конкретная последовательность процессов, т.е. то, что, как правило, называют механизмом реакции. Конечно, «кинетической особенностью процессов» вполне корректно понимать значительное различие скоростей конкретных реакций или в каких-то случаях ассоциировать скорость реакции со скоростью накопления дозы, т.е. со скоростью генерации первичных интермедиатов. В общем же случае такая терминология затрудняет понимание материала диссертации. С другой стороны, в публикациях в рецензируемых журналах, где изложены основные результаты диссертации, использована такая же терминология, т.е. в сообществе специалистов в данной области такая терминология используется.

Тем не менее, можно утверждать, что указанные замечания не снижают значимости рассматриваемого 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 Жарков Алексей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, профессор РАН  
в.н.с. лаборатории быстропротекающих процессов  
ФБГУН Институт химической кинетики и горения

им. В.В. Воеводского Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)  
БОРОВКОВ Всеволод Игоревич

10.02.2024

Контактные данные:

тел.: 7(383)3309792; e-mail: borovkov@kinetics.nsc.ru  
Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных  
состояний вещества

Контактные данные: тел.: 7(383)3309792; e-mail: borovkov@kinetics.nsc.ru  
Адрес места работы: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, ИХКГ  
СО РАН

Тел.: 7(383)3309792; e-mail: borovkov@kinetics.nsc.ru

Подпись сотрудника ИХКГ СО РАН

В.И. Боровкова удостоверяю:

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН,  
кандидат физико-математических наук

А. П. Пыряева

Дата 10.02.24