

**ОТЗЫВ официального оппонента  
на диссертацию на соискание ученой степени  
кандидата химических наук Буняева Виталия Андреевича на тему:  
«Модификация оксида графена и углеродных нанотрубок с  
применением меченных тритием соединений»  
по специальности 1.4.13. Радиохимия**

Диссертационная работа Буняева Виталия Андреевича «Модификация оксида графена и углеродных нанотрубок с применением меченных тритием соединений» посвящена изучению образования адсорбционных комплексов углеродных наноматериалов с малыми молекулами (аминокислоты, олигопептид даларгин) и биополимерами (бычий сывороточный альбумин, лизоцим, хитозан). Данные комплексы изучаются с помощью метода термической активации трития, метода радиоактивных индикаторов, а также компьютерного моделирования.

**Актуальность темы.** Углеродные наноматериалы играют большую роль в развитии современных технологий. Активно развиваются методы получения и модификации поверхности, расширяя спектр их свойств и сферу применения. Углеродные наноматериалы, в частности, оксид графена и углеродные нанотрубки, могут использоваться в составе современных композиционных материалов, повышая их прочность и биосовместимость. Для лучшего понимания воздействия углеродных наноматериалов на живые организмы, а также их поведения в окружающей среде важно изучить процессы взаимодействия с биологическими молекулами и полимерами, такими, как аминокислоты, олигопептиды, белки, полисахариды. Подобные процессы удобно изучать с помощью радиохимических подходов, основными достоинствами которых является высокая чувствительность и практически полное отсутствие мешающих воздействий. Стоит отметить, что свойства комплекса, образованного наноматериалом и биомолекулой и даже самого наноматериала и биомолекулы в составе комплекса, могут существенно отличаться от его компонентов по отдельности. Подобные взаимодействия изучены недостаточно, полученные ранее результаты являются неоднозначными. Современные методы компьютерного моделирования

позволяют расширять понимание изучаемых процессов и предполагать наиболее возможные пути их протекания, и особенно эффективны в интерпретации экспериментальных данных.

В этой работе цель Буняева В.А. - получить меченный тритием оксид графена и его восстановленную форму, а также комплексы углеродных наноматериалов (оксид графена и углеродные нанотрубки) с биополимерами с регулируемыми гидрофобными и агрегационными свойствами – представляется **актуальной и обоснованной**.

**Анализ содержания работы.** Объем диссертационной работы Буняева В.А. – 205 страниц машинописного текста и содержит 5 таблиц и 46 рисунков. Работа включает «Введение», три основных раздела обзора литературы, главу «Материалы и методы» и шесть разделов, в которых изложены результаты и их обсуждение, а также заключение и выводы. Список цитируемой литературы содержит 347 источников. Работа также содержит «Приложения», в которых приведены параметры компьютерного моделирования.

Во введении отражены актуальность работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования. В разделах обзора литературы раскрыто строение углеродных нанотрубок и оксида графена, приведены способы их синтеза и модификации, а также современные методы их исследования. Описаны способы получения меченых углеродных наноматериалов, а также обсуждено применение методов компьютерного моделирования.

В Главе 2 (материалы и методы) описаны исследуемые вещества и методики экспериментов, включая характеристики углеродных нанотрубок, оксида графена и смесей дейтерия и трития, применявшихся в работе, а также методики восстановления оксида графена, адсорбционной модификации углеродных нанотрубок биополимерами, получения меченных тритием соединений и оксида графена с помощью метода термической активации трития и компьютерное моделирование взаимодействия альбумина с оксидом графена.

В Главе 3 (Результаты и обсуждение) содержится описание полученных в работе результатов, среди которых можно выделить следующие:

1. Рассмотрены различные варианты восстановления оксида графена. Разработанная методика восстановления оксида графена  $\beta$ -меркаптоэтанолом позволяет проводить реакцию при комнатной температуре. В условиях гидротермального синтеза получен восстановленный в воде оксид графена. Методом термической активации трития получен восстановленный дейтерием и тритием оксид графена. Показано, что химический состав поверхности восстановленного оксида графена практически не влияет на количество связанного нелабильного трития.
2. Найдены условия получения оксида графена с максимальным содержанием трития как с учетом только нелабильного трития, так и совокупный вклад лабильного трития и адсорбированной тритиевой воды. В первом случае удельная радиоактивность препарата составляет 0,66 Ки/мг, а во втором случае удельная радиоактивность препарата возрастает до 1,5 Ки/мг, что открывает перспективы использования меченного тритием оксида графена в составе бета-вольтаических атомных батарей.
3. На примере изотопного обмена между атомарным тритием и олигопептидом даларгином, нанесенным на различные углеродные субстраты, установлено, что на распределение радиоактивной метки в аминокислотных остатках пептида влияет как механизм изотопного обмена, так и пространственное расположение даларгина на поверхности наноуглеродных материалов, которое было смоделировано с помощью молекулярного докинга.
4. Получены адсорбционные комплексы лизоцима с оксидом графена и восстановленным гидротермальным методом оксидом графена и определен их состав. Обнаружено изменение ферментативной активности лизоцима по отношению к *M. luteus* в растворе после контакта с оксидом графена и в составе комплекса. С помощью обработки атомарным тритием адсорбционных комплексов и молекулярного докинга установлена пространственная ориентация лизоцима на поверхности оксида графена и показано, что снижение ферментативной активности в комплексе с оксидом

графена связано с тем, активный центр фермента становится стерически недоступным.

5. Получены адсорбционные комплексы бычьего сывороточного альбумина (БСА) с оксидом графена, определен их состав и распределение трития по типам аминокислотных остатков с помощью метода тритиевого зонда. Было установлено, что с уменьшением количества белка, адсорбированного на поверхности оксида графена, увеличивается его удельная радиоактивность, что может быть объяснено увеличением доступности атомарному тритию аминокислотных остатков белка при образовании адсорбционного комплекса. Показано, что при обработке атомами трития адсорбционных комплексов бычьего сывороточного альбумина с оксидом графена удельная радиоактивность белка достигает величины 1500 Ки/ммоль. Приведено компьютерное моделирование по методу молекулярной динамики, в результате которого установлено, что при высокой концентрации белка предпочтительными адсорбционными центрами являются уже иммобилизованные на поверхности ОГ молекулы БСА.

6. Проведена адсорбционная модификация углеродных нанотрубок хитозаном и БСА и определен состав образующихся комплексов. Установлено, что порядок последовательной модификации углеродных нанотрубок не влияет на состав комплекса. Комплексы обладают высокой седиментационной устойчивостью в водных средах, повышенной гидрофильностью, и наблюдается изменение заряда поверхности при модификации противоположно заряженным вторым модификатором.

Все научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, в полной мере **обоснованы**, их **достоверность** не вызывает сомнения.

**Научная новизна** работы заключается в эффективном использовании радиохимических методов к исследованию рассматриваемых объектов, что действительно сделано впервые, а именно:

в детальном исследовании процессов восстановления оксида графена аминокислотами,  $\beta$ -меркаптоэтанолом, а также гидротермальным методом и атомарным водородом и его изотопами;

в изучении взаимодействия атомарного трития с органическими веществами, нанесенными на углеродные наноматериалы;

в получении и характеристике супрамолекулярных комплексов углеродных наноматериалов с биомакромолекулами.

**Теоретическая и практическая значимость** результатов работы состоит в создании новых методов синтеза и модификации углеродных наноматериалов, а также подходов к исследованию их супрамолекулярных комплексов с органическими веществами, в том числе с биополимерами. Результаты изучения взаимодействия оксида графена с атомарным тритием и тритийсодержащими веществами позволили получить высокоочищенный тритием оксид графена, который возможно применять в составе бетавольтаических атомных батарей (патент RU 2813551 C1 «Способ получения высокоочищенного тритием оксида графена»).

**Автореферат** полностью отражает содержание диссертации.

**Публикации.** Основные результаты, положения и выводы диссертации изложены в 5 научных публикациях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science и Scopus) и входящих в ядро РИНЦ. Материалы диссертации неоднократно докладывались на конференциях.

Вместе с тем, по диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1. В главе 3 (Результаты и обсуждение), раздел 3.1, приведены результаты исследования суспензий оксида графена с различными концентрациями методом электрофоретического светорассеяния. Отчетливо видно (рисунок 12), что дзета-потенциалы частиц суспензии с концентрацией 0,1 мг/л во всем диапазоне рассмотренных рН выше, чем у части суспензии с концентрацией 0,2 г/л, однако в тексте работы автором это почти не обсуждается. С чем может быть связано наблюдаемое различие?

2. На рисунке 12 приведены дзета-потенциалы суспензии исходного и восстановленного глицином оксида графена. Дзета-потенциал исходного оксида графена в среднем выше, чем восстановленного, причем наибольшая разница наблюдается в области рН 7-11. С чем связано такое изменение дзета-потенциала? Какое изменение функционального состава поверхности может это объяснить?

3. В разделе 3.6 на рисунке 46 приведены изотермы адсорбции хитозана с молекулярной массой 50 и 210 кДа на исходных и модифицированных бычьим сывороточным альбумином углеродных нанотрубках. Видно, что величины адсорбции низкомолекулярного (50 кДа) хитозана примерно в 2 раза больше, чем высокомолекулярного (210 кДа). С чем может быть связано влияние средней молекулярной массы биополимера на его адсорбцию?

4. В работе присутствуют опечатки и пунктуационные ошибки, неточности в обозначениях величин (единицы кельвин в некоторых местах обозначены кириллической К вместо латинской К) а также жаргонные упрощения (углеродные нанотрубки – трубки).

Тем не менее, указанные замечания не умаляют значимости диссертационной работы. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.13. Радиохимия (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, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Буняев Виталий Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13. Радиохимия (химические науки).

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

профессор, профессор кафедры коллоидной химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Матвеевко Владимир Николаевич

30.10.2025