

## 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

### Актуальность тематики диссертационного исследования

Углеродные наноматериалы, благодаря их физико-химическим свойствам, являются перспективными соединениями для решения различных задач. При модификации поверхности углеродных наноматериалов можно изменять их физико-химические свойства, в том числе, контролировать агрегационную устойчивость в различных средах. На сегодняшний день существует большое число методов синтеза и модификаций таких соединений и дальнейшее развитие таких исследований требует привлечения новых подходов. В данной работе предложен и успешно реализован подход, включающий комплексное использование меченных тритием соединений и реакций атомарного трития, для изучения свойств углеродных наноматериалов.

В качестве объектов диссертационного исследования были выбраны оксид графена (ОГ) и одностенные углеродные нанотрубки (УНТ), которые являются типичными представителями графеноподобных структур. В качестве веществ-модификаторов были выбраны прежде всего природные биополимеры: полисахарид хитозан, белки лизоцим и бычий сывороточный альбумин (БСА). Как в углеродные наноматериалы, так и в модификаторы вводили радиоактивную метку с помощью метода термической активации трития (ТАТ), который активно развивается на кафедре радиохимии химического факультета МГУ. Причем этот метод позволил также исследовать структуру образующихся адсорбционных покрытий с помощью оригинального подхода, получившего название «трיתיновый зонд».

Поэтому **цель диссертационной работы**, которая состояла в получении меченного тритием оксида графена и его восстановленной формы, а также комплексов углеродных наноматериалов (ОГ и УНТ) с биополимерами с

регулируемыми гидрофобными и агрегационными свойствами, **актуальна и обоснована.**

### **Степень разработанности темы исследования**

На момент, предшествующий выполнению данной работы описан изотопный обмен между атомарным тритием, получаемым методом термической активации трития, и углеродными наноматериалами, а также веществами, нанесенными на такие материалы. При этом не исследовано влияние функционального состава поверхности углеродных материалов и изменение конформации молекул при адсорбции на результаты изотопного обмена. Отсутствуют данные о взаимном влиянии модифицирующих углеродные наноматериалы агентов.

В последние годы появились работы по исследованию изменения свойств ферментов и состава образующихся комплексов при взаимодействии белков с углеродными наноматериалами. Однако сочетание комбинированных подходов, включающих в себя методы тритиевого зонда, турбидиметрического анализа и компьютерного моделирования на примере взаимодействия белков лизоцима и альбумина с ОГ ранее не применялось. Такой подход позволит получить более глубокое понимание природы взаимодействий между белками и углеродными наноматериалами.

Ранее не было исследовано, как влияет химический состав ОГ на его способность связывать тритий, нет данных о предельно высоких уровнях связывания трития с ОГ. Эти параметры являются важными для разработки компонентов бета-вольтаических источников тока.

### **Научная новизна** диссертации состоит в следующем:

Впервые проведено восстановление ОГ атомарным водородом и его изотопами (дейтерием, тритием).

Получен высокоочищенный тритием оксид графена и показана его перспективность для использования в бета-вольтаических батареях.

Лизоцим после адсорбции на оксиде графена частично сохраняет ферментативную активность.

Обработка атомарным тритием адсорбционных слоев БСА на ОГ приводит к получению меченного тритием белка с высокой (до 1500 Ки/ммоль) удельной активностью.

Путем последовательной модификации УНТ БСА и хитозаном возможно регулирование заряда поверхности и стабильности адсорбционных комплексов в водных растворах.

**Теоретическая и практическая значимость** результатов работы состоит в создании новых методов модификации углеродных наноматериалов, а также подходов к исследованию их свойств. По итогам работы получен патент RU 2813551 С1 «Способ получения высоко меченного тритием оксида графена».

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа Буняева В.А. изложена на 205 страницах, содержит 5 таблиц и 46 рисунков и состоит из введения, обзора литературы, материалов и методов, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и 5 приложений. Список цитируемой литературы содержит 347 источников.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы: цель, задачи, основные защищаемые положения, научная новизна, практическая и теоретическая значимость.

Обзор литературы (**Глава 1**) состоит из трех подразделов, к которым подробно описаны методы синтеза оксида графена (ОГ) и углеродных нанотрубок (УНТ), способы восстановления ОГ, аналитические методы, применяемые в описании структур углеродных нанотрубок, оксида графена и его восстановленной форм, способы их модификаций; рассмотрены способы введения радионуклидов ( $^{131}\text{I}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{198,199}\text{Au}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{211}\text{At}$ ,  $^{111}\text{In}$ ,  $^{225}\text{Ac}$ ,  $\text{Ga}^{68}$ ) и тритиевой метки в состав ОГ и УНТ, возможности применения таких

материалов; описаны современные способы компьютерного моделирования, которые могут применяться для рассматриваемых объектов. Рассмотрение всех перечисленных вопросов основано на анализе 240 литературных источников, публикация большинства из которых относится к периоду после 2010 года.

В экспериментальной части «Материалы и методы» (**Глава 2**) дана характеристика используемых в работе ОГ и одностенных УНТ и перечислены физико-химические методы, используемые для определения их морфологии, функционального состава поверхности (ИК- и спектроскопия комбинационного рассеяния), седиментационной устойчивости водных суспензий ОГ и его восстановленных форм ( $\text{ОГ}_{\text{восст.}}$ ) при различных рН. Подробно описаны экспериментальные методики химического восстановления ОГ, включая использование для восстановления атомарных дейтерия и трития, адсорбционной модификации УНТ с использованием хитозана и белка бычьего сывороточного альбумина, а также получения меченных тритием соединений. Представлена методика компьютерного моделирования взаимодействия альбумина с оксидом графена.

Основные полученные в работе результаты представлены в **Главе 3** «Результаты и обсуждение», состоящей в представленном тексте диссертации из шести подразделов.

В **первом** приводятся результаты различных способов восстановления оксида графена, включая химическое восстановление аминокислотами,  $\beta$ -меркаптоэтанолом, в гидротермальных условиях в водной среде, атомарным водородом дейтерием и тритием, полученными с помощью метода термической активации. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что близкие значения радиоактивности образцов (исходного ОГ и восстановленных в разных условиях) после обработки атомарным тритием свидетельствуют о том, что выбор метода предварительного химического восстановления ОГ не влияет на долю нелабильного трития в конечном

меченом продукте. Наличие адсорбированной воды на поверхности структур может также влиять на доступность для атомарного трития поверхности ОГ.

Во **втором** подразделе приводится обсуждение результатов получения высокоомеченного тритием оксида графена. Исследованы различные условия взаимодействия атомарного трития, полученного методом термической активации, с  $\text{OГ}_{\text{восст.}}$ , преследуя при этом цель достижения максимальной удельной активности образца. При нанесении ОГ на стенки реакционного сосуда с плотностью нанесения  $5,6 \text{ мг/м}^2$  получен материал с рекордно высокой удельной радиоактивностью (до  $1,5 \text{ Ки/мг}$ ). Полученные в этом разделе результаты позволили сделать вывод о том, что ОГ может являться альтернативой гидриду титана с точки зрения перспективы его применения в качестве компонента бета-вольтаических батарей.

В **третьем** подразделе обсуждается роль углеродной подложки на взаимодействие атомарного трития с ароматическими и алифатическими аминокислотными остатками олигопептида даларгина, адсорбированного на поверхности различных углеродных наноматериалов (ОГ,  $\text{OГ}_{\text{восст.}}$ , УНТ). Установлено, что на распределение радиоактивной метки в аминокислотных остатках пептида влияет как механизм изотопного обмена, так и пространственное расположение даларгина на поверхности наноуглеродных материалов. С помощью метода молекулярного докинга показано, что на результат влияет формирование водородных связей между функциональными группами углеродных субстратов и даларгином.

Образование адсорбционного комплекса лизоцима на поверхности ОГ рассмотрено в **четвертом** подразделе работы. С помощью обработки атомарным тритием такого комплекса установлено, что при адсорбции лизоцима на оксиде графена снижение ферментативной активности белка может быть связано с уменьшением доступности активного центра фермента. Полученные экспериментальные данные подтверждены методом молекулярного докинга.

В **пятом** подразделе описано взаимодействие БСА с ОГ при адсорбции из водного раствора. Дальнейшая обработка адсорбционных комплексов атомарным тритием позволила не только выявить особенности структуры адсорбционного слоя, но и получить меченый БСА с высокой удельной активностью (1500 Ки/ммоль). На основе расчетных и экспериментальных данных установлено, что с увеличением концентрации БСА в растворе предпочтительными адсорбционными центрами являются уже иммобилизованные на поверхности ОГ молекулы БСА.

В **шестом** подразделе обсуждается получение стабильных комплексов УНТ с БСА и хитозаном при различных вариантах адсорбционной модификации. Установлено, что порядок последовательной модификации УНТ не влияет на состав комплекса. Показано, что такие многокомпонентные комплексы обладают высокой гидрофильностью и устойчивы в водных средах. Кроме того, найдено, что при модификации УНТ противоположно заряженным вторым модификатором наблюдается изменение заряда поверхности.

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

**Вопросы и замечания** по диссертации следующие:

1. Почему для определения меченого тритием хитозана, прочно связанного с углеродными нанотрубками, использовали кислотное разложение в 53% масс.  $\text{HNO}_3$ , учитывая, что азотная кислота может

препятствовать регистрации бета-излучения трития с помощью жидкостной сцинтилляционной спектрометрии?

2. Как доказывали, что при последовательной модификации УНТ бычьим сывороточным альбумином и хитозаном (и наоборот) не происходит удаление с поверхности наноматериала молекул первого модификатора?

3. Как результаты по сохранению ферментативной активности лизоцима при адсорбции на ОГ можно использовать? Насколько стабилен состав комплекса и сохраняет ли он активность при длительном хранении или в проточных условиях (возможна ли десорбция лизоцима)?

4. Оппоненту представляется, что объединение в работе обширного экспериментального материала в одну третью главу неоправданно, поскольку материал каждого из шести подразделов заслуживает собственной главы.

5. В тексте диссертации и автореферате, разумеется, присутствуют погрешности. Например, подпись к рис. 1 автореферата плохо поясняет сам рисунок, в отличие от подписи к аналогичному рис. 11, приведенному в диссертации; есть погрешность и в рис. 41 диссертации, сам рисунок и подпись к которому расположены на разных страницах (147-148).

Тем не менее, указанные замечания не снижают значимости и высокого качества рассматриваемой 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 безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13. Радиохимия (химические науки).

Официальный оппонент:

доктор химических наук,  
профессор, профессор кафедры технологии изотопов и водородной энергетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

Розенкевич Михаил Борисович

30.10.2025