

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу Ситникова Петра Александровича

**«Кислотно-основные взаимодействия при формировании
наноструктурированных материалов на основе оксидов и полисахаридов в
водно-солевых системах»,**

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Кислотно-основные взаимодействия представляют собой важнейшие химические процессы, происходящие в водных растворах, коллоидах и биологических системах, а также при формировании адгезионных связей. В результате этих реакций молекулы преобразуются в ионы и вступают во взаимодействие с окружающей средой, что приводит к образованию двойных электрических слоев, геохимическим процессам и формированию заряда клеточных мембран.

В последние годы, с развитием нанотехнологий, активно исследуются материалы на основе наноструктурированных полисахаридов и органонеорганических гибридных материалов, созданных на основе оксидов. К таким материалам относятся полимерные композиты, неорганические частицы, покрытые органическими молекулами типа «ядро-оболочка», темплатные системы на основе наноструктурированных биополимеров и другие перспективные материалы.

Эти соединения и материалы открывают множество возможностей для применения: в качестве катализаторов, носителей лекарств, конструкционных и функциональных материалов с уникальными свойствами. Свойства поверхности частиц оксидов и наноструктурированных полисахаридов, таких как хитин и целлюлоза, обладают некоторыми общими чертами. Они содержат гидроксильные группы и формируют двойной электрический слой, который можно регулировать, добавляя ионы фонового электролита или изменяя pH. Сходство свойств поверхности позволяет описывать процессы гетероагрегации в системе «оксид/наноструктурированный полисахарид» с помощью одинаковых математических подходов, основанных на теории ДЛФО.

Однако, наноуровень ставит перед исследователями новые задачи, связанные с изменением или появлением новых характеристик поверхности. Важной научной проблемой является установление комплексной взаимосвязи

между химическим составом, условиями синтеза и свойствами получаемых материалов. Необходимо не только изучить механизмы формирования гибридных наноструктурированных систем, но и разработать методы инженерии поверхности для направленной модификации. Контроль над свойствами поверхности является одним из ключевых инструментов в получении материалов с воспроизводимыми параметрами. Особенно это актуально в быстро развивающейся области использования наноструктурированных материалов в медицине, где кислотно-основные равновесия играют важную роль. Для полярных молекул и субстратов ключевым фактором в решении этой задачи является управление межфазными кислотно-основными взаимодействиями, в частности, реакциями протонирования и депротонирования.

С учетом вышеизложенного, диссертационная работа П.А. Ситникова, направленная на исследование кислотно-основных взаимодействий при формировании наноструктурированных материалов на основе оксидов и полисахаридов в водно-солевых системах отличается научной актуальностью и практической значимостью.

Диссертационная работа П.А. Ситникова имеет общий объем 345 страниц машинописного текста и включает введение, 4 главы, заключение, библиографический список (404 наименования). В тексте диссертации содержится 198 рисунков и 43 таблицы.

Введение проводится анализ актуальности и степени изученности темы исследования, формулируется основная цель и определяются задачи диссертации. Также описываются научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представляются основные положения, выносимые на защиту, приводятся сведения об апробации и количестве опубликованных работ. Кроме того, даётся описание структуры и объёма работы.

В 1 главе представлен обзор литературы по теме исследования. Рассматриваются различные типы кислотно-основных центров на поверхности оксидов металлов и кремния, а также методы их изучения. Описываются области применения гибридных материалов на основе оксидов и низкомолекулярных соединений, нанокристаллов полисахаридов и эпоксиполимерных композитов. Анализируются механизмы их формирования с точки зрения кислотно-основного межфазного взаимодействия.

Также в этой главе приводится обзор методов получения наноструктурированных полисахаридов, таких как целлюлоза и хитин. Исследуется влияние кислотно-основных равновесий на поверхности полисахаридов в водно-солевых системах на формирование поверхностного заряда и взаимодействие с противоположно заряженными частицами.

На примере эпоксиполимерных композитов, содержащих наночастицы оксидов, показывается, как кислотно-основные взаимодействия влияют на физико-химические процессы при получении материала и его эксплуатационные характеристики.

В работе также рассматриваются основные теоретические положения, которые используются при изучении кислотно-основных взаимодействий в водно-солевых системах. Потенциометрическое кислотно-основное титрование является одним из наиболее простых методов, позволяющих определить кислотно-основные свойства поверхности оксидов, полисахаридов и слабых электролитов в водной среде. В случае наночастиц, из-за их возможной агломерации или деагломерации, определение реальной площади поверхности может быть затруднено.

Показано, что актуальной задачей является разработка метода расчёта констант диссоциации поверхностных кислотно-основных равновесий и количества активных центров в водно-солевых системах органо-неорганических материалов, таких как оксид/органическая кислота, оксид/полисахарид, полисахарид/органическая кислота и других.

Глава 2 посвящена описанию объектов и методов исследования.

В 3 главе рассматриваются кислотно-основные свойства поверхности водных дисперсий наноксидов, которые зависят от их природы, способа получения и концентрации электролита. В данной главе определяется целый комплекс поверхностных кислотно-основных характеристик водных дисперсий, включая точку нулевого заряда, константы поверхностного комплексообразования для потенциалопределяющих ионов, катионов и анионов фонового электролита, а также количество соответствующих кислотно-основных центров для наноксидов Al_2O_3 , AlOOH , SiO_2 , Fe_3O_4 , TiO_2 и Ta_2O_5 , полученных различными методами.

Показано, что на качественные и количественные параметры поверхности наночастиц оксидов влияют как технологические параметры их получения, так и

физико-химические условия окружающей среды, такие как pH, ионная сила и вид фонового электролита.

Наночастицы, полученные с использованием газофазных методов синтеза, отличаются большей химической стабильностью и сильнее зависят от концентрации ионов фонового электролита в зависимости от pH среды по сравнению с золь-гель подходом. Стабильность золь-гелей наночастиц, полученных из неорганических прекурсоров, практически не зависит от количества дополнительно растворённых в системе электролитов.

Рассчитано распределение кислотно-основных центров на поверхности оксидов. Исследовано изменение количества таких центров на поверхности оксида алюминия в зависимости от содержания сульфатных групп. Концентрацию кислотных и основных центров на поверхности оценивали с помощью методов потенциометрического титрования и ЭПР спиновых зондов.

С помощью ИК-спектроскопии, термогравиметрии, элементного химического анализа и потенциометрического титрования установлено, что при формировании отрицательно заряженных наночастиц магнетита (Fe_3O_4) в золе происходит образование ковалентных связей по механизму «внутрисферной адсорбции», что приводит к формированию монодентатного комплекса.

В 4 главе рассматриваются процессы формирования гибридных частиц и композитов, содержащих органические кислоты и основания.

В ходе работы была оценена возможность расчёта констант равновесия реакций протонирования и депротонирования для соединений различной природы. В качестве объектов исследования были выбраны водные растворы слабых электролитов, композиты на основе меламина и барбитуровой кислоты, полиэлектролитные молекулы, такие как альгинат натрия и его аминсодержащее производное, а также гибридные частицы в системе оксид/органическая кислота.

Также была изучена иммобилизация фенольных карбоновых кислот на поверхности наночастиц бемита.

В 5 главе было проведено изучение изменений в эпоксиполимерной матрице, вызванных добавлением оксида алюминия. Особое внимание уделялось свойствам поверхности оксида алюминия, которые влияют на процессы, происходящие на границе между эпоксидным соединением и наполнителем.

Обнаружено, что при уменьшении количества центров, способных отдавать электроны, на поверхности сульфатированного оксида алюминия,

замедляется раскрытие эпоксидных групп. Это приводит к уменьшению теплового эффекта реакции и образованию нециклических алифатических простых эфирных связей. Процесс происходит по механизму гомополимеризации, в результате чего образуется простой полиэфир.

Интересно, что динамика уменьшения теплового эффекта коррелирует с изменением точки нулевого заряда водной дисперсии этих оксидов. Центры, способные отдавать электроны, на поверхности оксида алюминия играют роль катализаторов в этой реакции, подобно третичным аминам, которые используются в промышленности для аналогичных целей.

В 6 главе исследованы кислотно-основные характеристики нанокристаллических производных полисахаридов — целлюлозы с частично ацетилированной поверхностью и хитина.

Изучены кислотно-основные взаимодействия при создании эмульсий Пикеринга в системе «масло/вода», стабилизированных нанокристаллами и гибридными частицами на их основе. Исследовалось, как меняются эти взаимодействия в зависимости от соотношения компонентов и параметров среды.

В заключении представлены выводы, которые полностью соответствуют задачам диссертационной работы.

Диссертация имеет логическую структуру, написана в строгой научном стиле и оформлена в соответствии с современными нормативными требованиями.

Несомненной заслугой автора является комплексный характер исследования, что и определяет научную новизну работы. В частности, систематически изучены закономерности, описывающие изменение кислотно-основных свойств прекурсоров в зависимости от ряда факторов, таких как модифицирующий компонент, pH, фоновый электролит, концентрация вещества и тип коллоидной системы, открывают новые горизонты для целенаправленной модификации наночастиц. Это, в свою очередь, позволяет прогнозировать возможность формирования гибридных систем на основе органических и неорганических компонентов с учётом кислотно-основных взаимодействий.

П.А. Ситниковым предложен метод расчёта констант диссоциации кислотно-основных центров на поверхности оксидов, основанный на установленной зависимости гиббсовской адсорбции протонов от pH, который открывает возможности для изучения кислотно-основных свойств не только

дисперсий оксидов и водорастворимых органических слабых электролитов, но и нанокристаллов полисахаридов, а также гибридных систем на их основе. Это значительно расширяет спектр исследуемых объектов.

Автором установлены корреляционные зависимости между зарядом частицы наноструктурированного материала и кислотно-основными свойствами её поверхности, которые могут стать основой для развития новых направлений в бионеорганической химии. В частности, они могут быть использованы для разработки новых препаратов, повышающих устойчивость полезных микроорганизмов к воздействию окружающей среды, путём создания защитного субстрата из наночастиц.

Также они могут быть применены для создания новых форм доставки жирорастворимых лекарственных препаратов на основе эмульсий Пикеринга. Полученные данные об устойчивости наноструктурированных частиц в биологических средах позволят разработать эффективные методики для решения фундаментальных и прикладных задач в передовых областях биоинженерии и биотехнологии, а также в развивающихся приложениях регенеративной медицины, таких как биопринтинг и клеточная терапия.

По теме диссертации опубликована 81 печатная работа, в том числе 36 статей в научных журналах из Перечня журналов и изданий, рекомендованных ВАК Российской Федерации, 7 патентов РФ и одна глава в коллективной монографии.

Автореферат как по своей структуре, так и по сути изложения материала полностью соответствует основным результатам, описанным в диссертации. Оформление автореферата соответствует требованиям ВАК Минобрнауки РФ.

По диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. На рисунках 59 (стр. 102), 61 (стр. 105), 66 (стр. 114), рисунках 69 (стр. 118), 97 (стр. 153), 176 (стр. 267) представлена зависимость десорбции протонов..., а автор называет эту зависимость адсорбцией или относительной адсорбцией.

2. Автор для исследования использует диоксид кремния Аэросил-380. Однако, в диссертации не указан производитель этого диоксида кремния. Нет объяснения, почему рассматривается образец с удельной поверхностью 380 м²/г, когда даже в ГОСТ 14922-77 (СССР) указаны три марки А-175, А-300, А-380,

имеющие удельную поверхность 175, 300 и 380 м²/г соответственно. Почему в диссертационной работе не рассмотрены другие марки аэросила?

3. Автор утверждает, что в результате формирования новых химических связей, полимерная матрица на основе эпоксидного связующего с оксидом алюминия обладает более высокими механическими и трибологическими характеристиками. Химическое взаимодействие между полимерной матрицей и наполнителем очень важно и позволяет повысить уровень их адгезионного взаимодействия, но не менее важно то, что из себя представляет наполненный композит. Например, какой размер частиц наполнителя, как хорошо он продиспергирован в полимерной матрице. Известно, что Аэросил, несмотря на размер частиц в нанометровом диапазоне существует в виде их агломератов, которые могут достигать микронные размеры. По-видимому, об этом свидетельствует фотография (Рис.120 а). В этой связи больший износ, полученной с помощью шлифовальной шкурки на машине с возвратно-поступательным движением, может быть обусловлен более легким выкрашиванием из полимерного материала агломератов Аэросила.

4. П.А. Ситниковым рассматриваются вопросы создания стабильных пространственных структур на примере эмульсий. Подход к стабилизации частиц автором рассматривается с позиции создания заряда на поверхности частиц. В тоже время, приведенные в диссертации размеры частиц, указывают на то, что частицы подвержены броуновскому движению, которое автор не учитывает. Автор также не учитывает влияние на седиментацию в изучаемых системах разности в плотности составляющих их компонентов.

Данные замечания не снижают общей положительной оценки работы.

Диссертация **Ситникова Петра Александровича**, представленная на соискание ученой степени доктора химических наук, является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, включающее установление фундаментальных закономерностей кислотно-основных взаимодействий в водно-солевых системах содержащих оксиды металлов, кремния и полисахаридов при создании наноструктурированных материалов на их основе.

По актуальности тематики, научной новизне и практической значимости полученных результатов, диссертационная работа Ситникова Петра

Александровича на тему: «Кислотно-основные взаимодействия при формировании наноструктурированных материалов на основе оксидов и полисахаридов в водно-солевых системах», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук полностью соответствует требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, и пунктам 3, 4, 7, 9, 12 паспорта научной специальности 1.4.4. «Физическая химия», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Вальцифер Виктор Александрович



доктор технических наук, профессор,
заместитель директора по науке,
заведующий лабораторией многофазных
дисперсных систем Института
технической химии УрО РАН–филиал
ФГБУН Пермского федерального
исследовательского центра Уральского
отделения Российской академии наук.

Согласен на обработку персональных
данных.

Почтовый адрес: 614068 г. Пермь, ул. Академика
Королева, д.3.

Телефон: +7(342)237-82-72, факс: +7(342)237-82-
62, e-mail: info@itcras.ru.

Подпись Вальцифера Виктора

Александровича подтверждаю:

Ученый секретарь

Института технической химии УрО РАН,
к.т.н.



Чернова Галина Викторовна

« 10 » января 2025 года М.П.