

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.437.03, СОЗДАННОГО  
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-  
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 12.03.2025 № 54

О присуждении Ситникову Петру Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Кислотно-основные взаимодействия при формировании наноструктурированных материалов на основе оксидов и полисахаридов в водно-солевых системах» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 27 ноября 2024 г., протокол №54 П, диссертационным советом 24.2.437.03, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Ситников Пётр Александрович, «24» сентября 1976 года рождения, в 1998 г. окончил Сыктывкарский государственный университет по специальности «Химия».

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Синтез и свойства карбидных соединений алюминия» защитил в 2002 году в диссертационном совете Д 212.232.41, созданном при Санкт-Петербургском государственном университете.

Учёное звание доцента по специальности «Физическая химия» присвоено в 2013 г. приказом Министерства образования и науки Российской Федерации.

В настоящее время соискатель работает в должности ведущего научного сотрудника лаборатории ультрадисперсных систем Института химии ФГБУН федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена в лаборатории ультрадисперсных систем Института химии ФГБУН Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертационная работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук в рамках планов научных исследований Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, номера госрегистрации № 01201052580, № 01201353830, 1021051101544-1-1.4.3, грантов Российского научного фонда (№ 22-23-00271, 19-73-10091), программ фундаментальных исследований Уральского отделения РАН (№ 15-15-3-71, 12-03-31272), государственного контракта с федеральным агентством по науке и инновациям № 02.513.11.3105.

Научный консультант – Кучин Александр Васильевич, доктор химических наук, профессор, академик РАН, главный научный сотрудник Института химии ФГБУН Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

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

Краснов Виктор Павлович доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией асимметрического синтеза ФГБУН Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук;

Семёнов Константин Николаевич, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой общей и биорганической химии, заведующий лабораторией биомедицинского материаловедения федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет имени академика И.П. Павлова» Министерства здравоохранения Российской Федерации, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», г. Санкт-Петербург, в своем положительном отзыве,

подписанном Виноградовым Александром Валентиновичем, доктором химических наук, директором Передовой инженерной школы ИТМО интердисциплинарного инжиниринга и утвержденном проректором по научной работе, доктором технических наук, профессором Никифоровым Владимиром Олеговичем, указала, что диссертационная работа Ситникова П.А. полностью соответствует поставленной цели и сформулированным для ее достижения задачам. В диссертации на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. Диссертационное исследование П.А. Ситникова оформлено в традиционном стиле. Автореферат составлен в классической форме, текст его написан хорошим литературным языком, полностью отражает материал, изложенный в диссертации, и соответствует требованиям ВАК. В диссертационной работе использован комплекс современных физических и физико-химических методов анализа, аттестованные методики определения концентрации компонентов, общепринятые и признанные в научном сообществе расчетные подходы. Безусловным подтверждением инновационного потенциала работы является наличие семи патентов РФ.

Диссертация П.А. Ситникова соответствует критериям п.п. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (в действующей редакции), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 112 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликована 81 работа, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 36 работ. По тематике исследований получено 7 патентов РФ.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах. Содержание диссертации изложено в следующих основных публикациях, рекомендованных ВАК и включенных в международные научные базы данных:

1. Ситников, П.А. Модифицирование эпоксиангидридных полимеров оксидом алюминия / Ситников П.А., Белых А.Г., Федосеев М.С.,

Васенева И.Н., Кучин А.В. // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 5. – С. 789-792. (Q3 WoS/Scopus, 2 с./4 с.)

2. Ситников, П.А. Исследование химических процессов, протекающих при модификации эпоксидных полимеров оксидом алюминия / Ситников П.А., Белых А.Г., Васенева И.Н., Кучин А.В. // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 89. – № 12. – С. 1968-1972. (Q3 WoS/Scopus, 2.5 с./5 с.)

3. Ситников, П.А. Влияние кислотно-основных свойств поверхности оксидов на их реакционную способность при взаимодействии с эпоксидными соединениями / Ситников П.А., Кучин А.В., Рязанов М.А., Белых А.Г., Васенева И.Н., Федосеев М.С., Терешатов В.В. // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84. – № 5. – С. 717-722. (Q3 WoS/Scopus, 2 с./6 с.)

4. Krivoshapkin, P.V. Sol-gel template preparation of alumina nanofillers for reinforcing the epoxy resin / Krivoshapkin P.V., Krivoshapkina E.F., Sitnikov P.A., Mishakov I.V., Vedyagin A.A. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2016. – V. 80. – № 2. – P. 353-361. (Q2 WoS/Scopus, 3 с./9 с.)

5. Torlopov, M.A. Cellulose nanocrystals prepared in H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-Acetic acid system / Torlopov M.A., Udoratina E.V., Martakov I.S., Sitnikov P.A. // Cellulose. – 2017. – V. 24. – № 5. – P. 2153-2162. (Q1 WoS/Scopus, 3 с./10 с.)

6. Torlopov, M.A. Disk-like nanocrystals prepared by solvolysis from regenerated cellulose and colloid properties of their hydrosols / Torlopov M.A., Martakov I.S., Mikhaylov V.I., Sitnikov P., Udoratina E.V., Krivoshapkin P.V., Tsvetkov N.V. // Carbohydrate Polymers. – 2018. – V. 200. – P. 162-172. (Q1 WoS/Scopus, 3 с./11 с.)

7. Martakov, I.S. Formation of gallic acid layer on  $\gamma$ -AlOOH nanoparticles surface and their antioxidant and membrane-protective activity / Martakov I.S., Shevchenko O.G., Torlopov M.A., Gerasimov E.Y., Sitnikov P.A. // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2019. – V. 199. – P. 110782. (Q2 WoS/Scopus, 4 с./8 с.)

8. Sitnikov, P.A. Study on the interfacial interactions of sulfated alumina with epoxy polymer / Sitnikov P.A., Vaseneva I.N., Belyy V.A., Kenzhin R.M., Volodin A.M., Vedyagin A.A. // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – № 7. – P. 8919-8925. (Q1 WoS/Scopus, 5 с./7 с.)

9. Mikhaylov, V.I. Study of heteroaggregation and properties of sol-gel AlOOH-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites / Mikhaylov V.I., Martakov I.S., Sitnikov P.A., Gerasimov E.Y. // Heliyon. – 2020. – V. 6. – № 12. – P. e05825. (Q1 WoS/Scopus, 5 с./11 с.)

10. Mikhaylov, V.I. Magnetite hydrosols with positive and negative surface charge of nanoparticles: stability and effect on the lifespan of drosophila melanogaster / Mikhaylov V.I., Sitnikov P.A., Kryuchkova A.V., Krivoshapkina E.F., Krivoshapkin P.V., Koval L.A., Zemskaya N.V. // *Langmuir*. – 2020. – V. 36. – № 16. – P. 4405-4415. (Q1 WoS/Scopus, 4 c./11 c.)
11. Torlopov, M.A. Pickering emulsions stabilized by partially acetylated cellulose nanocrystals for oral administration: oils effect and in vivo toxicity / Torlopov M.A., Vaseneva I.N., Mikhaylov V.I., Martakov I.S., Sitnikov P.A., Moskalev A.A., Koval L.A., Zemskaya N.V., Paderin N.M. // *Cellulose*. – 2021. – V. 28. – P. 2365–2385. (Q1 WoS/Scopus, 13 c./21 c.)
12. Mikhaylov, V.I. Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNC ratio on properties of olive oil-in-water Pickering emulsions / Mikhaylov V.I., Torlopov M.A., Vaseneva I.N., Martakov I.S., Legki P.V., Sitnikov P.A. // *Colloid & Polymer Science*. – 2022. – V. 300. – P. 139-152. (Q1 WoS/Scopus, 6 c./14 c.)
13. Martakov, I.S. Colloidally stable conjugates of phenolic acids with  $\gamma$ -ALOOH nanoparticles as efficient and biocompatible nanoantioxidants / Martakov I.S., Torlopov M.A., Sitnikov P.A., Shevchenko O.G. // *Journal of Molecular Structure*. – 2022. – V. 1248. – P. 131471 (Q2 WoS/Scopus, 6 c./11 c.)
14. Torlopov, M.A. Surface, rheopexy, digestive stability and toxicity of olive oil emulsions stabilized by chitin nanocrystals for vitamin D3 delivery / Torlopov M.A., Vaseneva I.N., Mikhaylov V.I., Martakov I.S., Legki P.V., Sitnikov P.A., Paderin N.M. // *Carbohydrate Polymers*. – 2022. – V. 284. – P. 119162. (Q1 WoS/Scopus, 5 c./12 c.)
15. Martakov, I.S. Biocompatible Nanoparticle Heteroaggregates as Stabilizers of Pickering Emulsions for Vitamin D3 Efficient Delivery / Martakov I.S., Vaseneva I.N., Torlopov M.A., Legki P.V., Paderin N.M., Patov S.A., Mikhaylov V.I., Sitnikov P.A. // *ACS Appl. Bio Mater*. – 2022. – № 5. – P. 4342-4353. (Q1 WoS/Scopus, 6 c./12 c.)
16. Sitnikov, P. Efficient (bio)emulsification/degradation of crude oil using cellulose nanocrystals / Sitnikov P., Legki P., Torlopov M., Druz Y., Mikhaylov V., Tarabukin D., Vaseneva I., Markarova M., Ushakov N., Udoratina E. // *Polysaccharides*. – 2023. – V. 4. – № 4. – P. 402-420. (Q1 WoS/Scopus, 12 c./19 c.)
17. Torlopov, M.A. Chitin nanocrystals/alginate complex for tuning stability, rheology and bioavailability of cholecalciferol in Pickering emulsions / Torlopov M.A., Vaseneva I.N., Mikhaylov V.I., Martakov I.S., Legki P.V., Sitnikov

P.A. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2024. – V. 264. – P. 130671. (Q1 WoS/Scopus, 7 с./16 с.)

18. Mikhaylov, V.I. Cellulose nanocrystal/chitosan ratio in Pickering stabilizers regulates vitamin D3 release / Mikhaylov V.I., Torlopov M.A., Vaseneva I.N., Martakov I.S., Legki P.V., Cherednichenko K.A., Paderin N.M., Sitnikov P.A. // Colloid and Polymer Science. – 2024. – V. 302. – P. 1-20. (Q2 WoS/Scopus, 8 с./21 с.)

На диссертацию и автореферат поступило 12 отзывов (все положительные):

**1) Ведущая организация:** ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», г. Санкт-Петербург. Отзыв положительный. Имеются замечания и вопросы:

1. Существуют ли ограничивающие условия применимости предлагаемой модели для оценки кислотно-основных свойств наноструктурированных материалов: размер, форма, природа, фазовый состав, текстурные характеристики и т.д.?

2. Введение оксидов кремния и алюминия в эпоксидную матрицу осуществлялось в органическую среду в то время, как оценка кислотно-основных свойств оксидов проводилась в воде, на сколько корректно переносить и интерпретировать данные об кислотно-основных взаимодействиях оксидов в органической среде?

3. При интерпретации массива данных, полученных при титровании, автор использует два типа зависимостей: изменение количества кислотно-основных центров ( $qA$ ) и изменение относительной адсорбции (или адсорбции Гиббса) протонов. Необходимо пояснить, в чем разница у этих параметров, можно ли их сравнивать или они дополняют друг друга?

4. При изучении эмульсий Пикеринга по предложенной модели можно получить данные о кислотно-основных (донорно-акцепторных) взаимодействиях на пяти типах поверхностей: полисахарид-вода, полисахарид-масло, оксид-вода, оксид-масло, полисахарид-оксид. Вклад каких взаимодействий является преобладающим?

5. Для изучения поверхности и ее реакционной способности используется достаточно большое количество современных методов анализа, например: определение кислотно-основных центров методом термопрограммируемой десорбции, рентгеновская фотоэлектронная

спектроскопия, метод адсорбции индикаторов Гаммета из водных сред и др. На сколько соответствует предложенная теория данным методам?

**2) Официальный оппонент Вальцифер Виктор Александрович**, доктор технических наук (05.17.10. Технология специальных продуктов), профессор, заместитель директора по науке, заведующий лабораторией многофазных дисперсных систем ИТХ УрО РАН. Отзыв положительный, имеются следующие вопросы и замечания:

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 м<sup>2</sup>/г, когда даже в ГОСТ 14922-77 (СССР) указаны три марки А-175, А-300, А-380, имеющие удельную поверхность 175, 300 и 380 м<sup>2</sup>/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 большой 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.

**3) Официальный оппонент Краснов Виктор Павлович**, доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия), профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией асимметрического синтеза ИОС УрО РАН. Отзыв положительный, имеются следующие замечания и вопросы: в тексте и схемах встречаются ошибки и опечатки, например:

стр. 10: пропущено слово «двойного электрического (слоя?»);

стр. 19: в уравнениях (1)–(6) не расшифрованы обозначения физико-химических величин:  $\gamma$  – коэффициент активности,  $\psi_0$  – электрический потенциал поверхности твердой фазы относительно дисперсионной среды,  $\psi_\beta$  – электрический потенциал  $\beta$ -слоя (слоя Штерна);

стр. 40: опечатка в формуле в последнем абзаце: приводится выражение для  $K_a$ , а не для  $pK_a$ , как обозначено;

стр. 41, рисунок 20: неверное обозначение анионов фонового электролита, Г- вместо I-;

стр. 44: неудачное выражение «амидное производное глюкозы»;

стр. 71: лишняя запятая после слова «основности»;

стр. 75: лишняя запятая после «нанонаполнителей», в 3 строке запятая должна быть после «тем не менее», в 3 абзаце лишняя запятая после «матрицей», и отсутствует запятая перед «и она имеет»;

стр. 118, 1 абзац после рис. 69: «При этом, смещение точки нулевого заряда ( $pH_{pzc}$ ) аэросила имеет линейную зависимость», следовало бы указать от какого параметра (логарифма концентрации фонового электролита?»);

стр. 122, схемы кислотно-основных равновесий после 3 абзаца после рисунка: для первого уравнения должно быть обозначение  $pK_2$ , а для второго  $pK_M$ ;

стр. 162, рис. 100: в подписи к рисунку не указано, что значат синяя и красная кривые;

стр. 176, последний абзац, лишнее слово: «в работе проведено изучение влияния модифицирующего влияния на эпоксиполимерную матрицу»;

стр. 254, рис. 167: ошибка буквенных обозначений фрагментов рисунка (нет **a** у фотографии, поэтому сместились остальные обозначения);

стр. 275, лишнее слово в подписи к рисунку 181: «Зависимость адсорбции протонов в зависимости (ГН) от pH и...»;



стр. 279, опечатка: «Формирование такой структуры становится возможным в результате...»;

стр. 291 3 абзац 10 и 11 строка, опечатка в предложении: «Таким образом, эмульсии, содержащие 5–7 мас. % альгината в составе комплекса с НКХ, Характер изменения дзета-потенциала...»;

стр. 300, на рис. 194б не расшифрована аббревиатура МНКХ.

При прочтении диссертационной работы возникли вопросы:

1. Чем объяснить, что для янтарной кислоты значения  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$ , рассчитанные методом  $pK_a$ -спектроскопии, ниже приведенных в литературе, а для лимонной кислоты значения  $pK_{a1}$ ,  $pK_{a2}$  и  $pK_{a3}$  выше литературных?

2. На стр. 248 в абзаце после табл. 34 в 4 строке написано: «В случае эмульсии с вазелиновым маслом, примерно 60% поверхностно-активных центров участвует в формировании 2D-сети на границе раздела масло/вода, что смещает константу равновесия практически на порядок ( $pK_{COOH}$  с 3.95 до 4.85)». Как рассчитан процент активных групп, занятых в формировании 2D-сети?

3. На с.110 указано, что в случае  $Fe_3O_4$ -ЛК 55% молекул лимонной кислоты образуют ковалентные связи с поверхностью магнетита образуя монодентатный комплекс. Каким методом рассчитан процент связывания? Каким методом установлено, что образуются именно ковалентные связи? Какова, по мнению диссертанта, структура такого комплекса?

4. Чем определялся выбор объектов (от оксида алюминия до окиси тантала, легированного европием), результаты исследования которых приведены в гл. 4?

5. Интересной частью работы являлось изучение антиоксидантной активности органо-неорганических частиц на основе  $\gamma-AlOOH$  и галловой, феруловой, кофейной кислот в экспериментах на гомогенатах головного мозга лабораторных животных. Доказана антиоксидантная и мембрано-протекторная активность исходных наночастиц псевдобемита, которая усиливалась после их модификации галловой кислотой. Однако, эта часть работы описана весьма кратко. Поскольку галловая кислота сама обладает антиоксидантной активностью, необходимо уточнить детали исследования и, более подробно, результаты эксперимента.

**4) Официальный оппонент Семёнов Константин Николаевич**, доктор химических наук (02.00.01 – Неорганическая химия, 02.00.04 – Физическая химия), доцент, заведующий кафедрой общей и биоорганической

химии, заведующий лабораторией биомедицинского материаловедения ФГБОУ ВО «ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова» Минздрава России. Отзыв положительный, имеются следующие вопросы и замечания: 1. Адсорбция, которая определяется экспериментально по разнице кривых титрования никакого отношения к адсорбции по Гиббсу не имеет, это просто адсорбция. Гиббсовская адсорбция – избыточная величина (поверхностный избыток), зависящая от положения разделяющей поверхности в рамках поверхностной термодинамики Гиббса. В самом простом варианте, когда речь идет об изотермических условиях и двухкомпонентной системе, адсорбция растворенного вещества – это его избыток в объеме, включающем единицу поверхности, по сравнению с его количеством в объеме раствора, содержащем такое же число молекул растворителя. Такое определение означает, что выбранное положение разделяющей поверхности обеспечивает равенство нулю гиббсовской адсорбции растворителя. Гиббсовскую адсорбцию экспериментально можно определить для границы раздела раствор-воздух по зависимости поверхностного натяжения от равновесной концентрации. Математически при малых концентрациях равновесного раствора обычно приравнивают адсорбцию по Гиббсу адсорбции по Ленгмюру (полному количеству адсорбированного вещества в монослое), не забывая при этом о разном физическом смысле понятий.

2. Безусловно, было бы более информативным представлять зависимости адсорбции в моль/м<sup>2</sup> (или см<sup>2</sup>) вместо ммоль/г с учётом того, что известна удельная поверхность. Более грамотно проводить сравнение объектов по адсорбциям на единицу поверхности. Аналогичное замечание относится к поверхностным характеристикам: какой смысл относить количество групп (например, в Табл. 6) на г адсорбента? Характеристики адсорбента относят к его массе только в чисто практических (технических) целях. К примеру, если измельчить частицы при постоянной массе, то есть увеличить удельную поверхность, то соотношение количества групп на единицу поверхности не будет меняться, а при пересчёте на г точно изменится.

3. Таблица 7 на странице 93 называется «Значения констант поверхностного комплексообразования...», однако в указанной таблице представлены значения  $pK_2$ , которые не относятся к константе комплексообразования.

4. На стр. 93 указано – «Порошок оксида алюминия более устойчив к изменению pH, по сравнению с золей, который, при pH 3.9 начинает

растворяться, о чем свидетельствует характерное изменение адсорбции протонов». Не ясно, какое влияние оказывает адсорбция протонов. В кислой области рН оксид алюминия растворяется, что количественно можно определить анализом на содержание ионов алюминия в растворе (анализы проводят для проб, соответствующих измерениям адсорбции). Растворимость оксида алюминия минимальна в нейтральной области рН и растет при смещении как в кислую, так и в щелочную область, а при постоянном рН растворимость растет с ростом концентрации электролита. Таким образом, часть кислоты (или щелочи) при титровании идет не на образование поверхностного заряда, а на растворение оксида, и это необходимо учитывать при расчете величин адсорбции.

5. Замечание по тексту на стр. 19: никакого отношения к хемосорбции адсорбция в штерновском слое, или поверхностное комплексообразование не имеет.

6. На стр. 51 в подписи к Рис. 27 на английском языке написано: «Сорбция декстрина на разных минералах в зависимости от их точки нулевого заряда (IEP)». IEP – IsoElectric Point – изоэлектрическая точка (равенство нулю электрокинетического потенциала), автор пишет, что это точка нулевого заряда (заряд поверхности равен нулю), но в этом случае необходимо было указать PZC (Point of Zero Charge).

7. Очевидно, что значение  $\zeta$ - потенциала для дисперсных частиц может быть рассчитано из экспериментальных данных по их электрофоретической подвижности. Как известно, существует несколько вариантов определения данной величины: с использованием уравнения Гельмгольца – Смолуховского, Хьюккеля и Генри [Journal of Colloid and Interface Science 309 (2007) 194–224]. Какое уравнение было использовано для расчета и чем был обусловлен выбор?

8. Изучалась ли стабильность дисперсий наночастиц во времени? Учитывалось ли влияние возможных процессов ассоциации при расчёте константы поверхностного комплексообразования?

9. Нуждается в пояснении фраза из первого вывода диссертационной работы: «Показано, что контроль за растворением и особенностями сорбции ионов фонового электролита наноксидами в зависимости от рН, позволяет прогнозировать их поведение в реальных системах - биологических жидкостях, техпроцессах и т.д. В этой связи, газофазный метод синтеза дает более химически устойчивые наночастицы, чем золь-гель подход». Каким

образом полученные данные можно экстраполировать на такие многокомпонентные системы как биологические жидкости и как полученные данные связаны со способом получения наночастиц?

10. В главе 2 «Объекты и методы исследования» информация о методиках представлена недостаточно подробно: в частности, отсутствует информация об условиях проведения экспериментов (например, синхронный термический анализ), а также не описана пробоподготовка (например, ИК-спектроскопия). Описание некоторых методик представлено при обсуждении результатов. Отсутствует информация о статистической обработке данных; только в нескольких случаях представлены погрешности измерений.

11. В Главе 6.7 диссертационной работы представлены экспериментальные данные по использованию эмульсий Пикеринга для доставки лекарств (холекальциферола, фукоксантина, донепезила). Перечислены результаты исследования гемосовместимости, антиоксидантной активности, а также биологической активности *in vitro* и *in vivo*. Несмотря на значимость полученных результатов, отражающих материаловедческий аспект диссертационной работы, отсутствует описание экспериментальных методик, не представлены экспериментальные данные, отсутствует сопоставление с другими системами доставки указанных лекарственных препаратов.

**5) Дмитриева Ирина Борисовна**, доктор химических наук, доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО СПХФУ Минздрава России. Замечания и вопросы: 1. На рис.7 непонятно, почему катион натрия (противоион) для S-НКЦ находится в области потенциалопределяющих ионов; чтобы попасть в этот слой он должен дегидратироваться. 2. Из рис. 8 следует, что при  $pH < 3$  наблюдается десорбция ионов  $H^+$ . Неясно, как это может происходить?

**6) Убаськина Юлия Александровна**, доктор технических наук, ведущий эксперт отдела научной экспертизы Курчатовского комплекса химических исследований Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт». Замечаний нет.

**7) Чежина Наталья Владимировна**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». Замечания и вопросы: 1. Стр. 30 Рис.8. Можно ли считать, что кривые адсорбции протонов

достоверно отличаются (во всяком случае зависят от концентрации фонового электролита). 2. На рис. 1(а и в) не вполне понятно, зачем приведено две аналогичных кривых для зависимости концентрации электронакцепторных и кислотных групп от количества сульфогрупп на поверхности, казалось бы, это одно и то же. 3. Чтение автореферата несколько затрудняется значительным количеством грамматических и стилистических ошибок, например: стр. 25 – «...и приводит к увеличению реакционных центров» – количества или размеров?

**8) Асхабов Асхаб Магомедович**, доктор геолого-минералогических наук, академик РАН, научный руководитель Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). Замечаний нет.

**9) Перегудов Александр Сергеевич**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории ядерного магнитного резонанса и Анисимов Антон Александрович, кандидат химических наук, заведующий лабораторией кремнийорганических соединений ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» Замечаний и вопросов нет.

**10) Красненко Татьяна Илларионовна**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН). Замечания и вопросы: 1. Какими методами доказывалось наличие карбоксильных групп на поверхности нанокристаллов целлюлозы с ацелированной поверхностью? 2. В работе для расчета констант диссоциации кислотно-основных равновесий использовалась методика «рК-спектроскопия». Почему выбрана эта математическая модель для исследования кислотно-основных взаимодействий? 3. В автореферате указано, что получаемые эмульсии могут быть использованы в качестве доставщиков различных жирорастворимых лекарственных форм. В чем преимущество/физиологический эффект этой формы доставки по сравнению с традиционными способами?

**11) Ведягин Алексей Анатольевич**, доктор химических наук, доцент, директор по развитию закрытого акционерного общества «Нижегородские сорбенты». Замечания и вопросы: 1. При описании химических реакций автор обозначает поверхность твердого тела литерой «S» наряду с общепринятыми обозначениями химических элементов. Поскольку литера «S» используется

для обозначения серы, а сульфогруппы также рассматриваются в работе, имело бы смысл использовать иное обозначение для поверхности твердого тела. 2. В знаменателе уравнения (1) не хватает водорода. 3. Уравнение (3) записано для десорбции, а не для адсорбции. 4. Уравнение зависимости гиббсовской адсорбции протонов не оформлено в виде уравнения и не пронумеровано. 5. По тексту автореферата встречаются пунктуационные ошибки.

**12) Агафонов Александр Викторович**, доктор химических наук, заведующий отделом «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокompозитов» Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. Замечание: было бы целесообразно провести сопоставление кислотно-основных свойств изученных систем с результатами, полученными другими методами – программируемой термодеструкцией и ИК-спектроскопией.

Выбор официальных оппонентов обосновывается наличием у оппонентов публикаций по теме диссертационного исследования, высоким уровнем компетентности в области исследований многокомпонентных оксидных материалов, их структуры и свойств, и способностью определить научную новизну и практическую ценность диссертации. Выбор ведущей организации обосновывается наличием компетентных специалистов, а также тем, что одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности соответствует тематике диссертации Ситникова Петра Александровича, что подтверждается публикациями.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**Разработана** научная концепция вклада кислотно-основных взаимодействий в водно-солевых системах при создании наноструктурированных функциональных материалов на основе оксидов и полисахаридов в зависимости от pH, концентрации веществ, заряда поверхности, вида коллоидной системы.

**Доказано**, что метод расчета кислотно-основных равновесий на поверхности оксидов, основанный на анализе зависимости адсорбции Гиббса протонов от pH, позволяет рассчитать константы ионизации слабых кислот и оснований, а также кислотно-основных центров на поверхности нанокристаллических полисахаридов и наноструктурированных гибридных материалов на их основе.

**Установлено**, что контроль за свойствами поверхности наночастиц оксидов и полисахаридов является необходимым этапом исследования, при получении материалов с воспроизводимыми свойствами.

**Предложен** механизм взаимодействия органических кислот с поверхностью наночастиц оксидов, основанный на различиях кислотно-основных свойств исходных компонентов: чем больше разница в значениях между константами диссоциации поверхностных ОН-групп оксида и  $pK_a$  органической кислоты, тем с большей вероятностью между ними будет наблюдаться формирование ковалентного связывания по механизму «внутрисферной адсорбции».

**Раскрыто** влияние поверхностных основных центров наночастиц оксидов на их взаимодействие с эпоксидными соединениями. Использование оксидов с различной кислотностью или основностью поверхности, позволяет контролировать адгезию матричного полимера на армирующих частицах и как следствие, регулировать его прочностные, трибологические и химические свойства.

**Обосновано**, что снижение заряда поверхности при взаимодействии кислотно-основных центров нанокристаллов хитина и целлюлозы с ионами фонового электролита, противоположно заряженными наночастицами оксидов, полиэлектролитными молекулами и полярными молекулами масел является эффективным инструментом для повышения эксплуатационных характеристик эмульсий Пикеринга, влияющим на размер, заряд капли и устойчивость в биологических и химических средах.

**Теоретическая значимость** исследования состоит в том, что доказано влияние кислотно-основных взаимодействий на формирование функциональных наноструктурированных материалов на основе оксидов и полисахаридов в водно-солевых системах, что позволяет предсказывать возможность формирования органо-неорганических гибридных систем с учётом кислотно-основных свойств прекурсоров.

**Применительно к проблематике диссертации** эффективно (то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс существующих базовых методов исследования, в том числе: потенциометрическое титрование, лазерный доплеровский электрофорез для установления взаимосвязи между поверхностными кислотно-основными равновесиями и зарядом наночастиц в водных системах; методы электронной микроскопии (сканирующей и просвечивающей высокого разрешения) для

выявления морфологических особенностей структуры полученных иерархически-структурированных материалов; методы синхронного термического и элементного анализа для установления количества химически сорбированного органического соединения на поверхности оксидов; ИК- и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопия для определения химического строения веществ и материалов; метод рентгенофазового анализа для выявления особенностей структуры кристаллической решётки ряда оксидов и полисахаридов; электронный парамагнитный резонанс спиновых зондов для оценки количества электрон-донорных и электрон-акцепторных центров на поверхности оксида алюминия.

**Изложены** доказательства механизма формирования органо-неорганических наночастиц на основе оксида алюминия, магнетита и карбоновых кислот, учитывающего вклад кислотно-основного взаимодействия и позволяющего прогнозировать его характер на границе раздела систем оксид/органическая кислота.

**Изучено** влияние кислотно-основных центров на поверхности оксидов на их реакционную способность при взаимодействии с эпоксидными соединениями, что позволяет регулировать прочностные, трибологические характеристики и химическую устойчивость эпоксиполимерных композитов.

**Изучены** кислотно-основные свойства гидрозолей нанокристаллов полисахаридов в зависимости от их морфологии, состава поверхности, фонового электролита, pH, что позволяет оценивать перспективы их применения в различных технологических и биологических средах на основе водно-солевых систем.

**Раскрыты** корреляционные зависимости между зарядом частицы нанокристаллического полисахарида и кислотно-основными свойствами ее поверхности в водно-солевых системах, что позволяет направленно регулировать их устойчивость.

**Изложены** основные факторы, влияющие на формирование и устойчивость эмульсий Пикеринга, стабилизированных нанокристаллами полисахаридов, учитывающие pH среды, фоновый электролит, заряд поверхности, что позволяет определить возможность их применения в определённых биологических средах, технологических процессах.

**Значение** полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается следующим.



**Проведена апробация** метода расчёта констант диссоциации кислотно-основных центров на поверхности оксидов для изучения кислотно-основных свойств водорастворимых органических слабых электролитов, нанокристаллов полисахаридов, а также гибридных систем на их основе, что расширяет спектр объектов исследования.

**Определены** факторы, а именно солевой состав, рН среды, примесные молекулы или частицы, влияющие на кислотно-основные свойства и коллоидную стабильность гидрозолей нанокристаллических полисахаридов и материалов на их основе, что позволяет оценивать перспективы их применения в биологических средах, биоинженерии, биотехнологии, биопринтинге и клеточной терапии.

**Разработаны и внедрены** модифицированные оксидом алюминия эпоксиполимерные матрицы и на их основе получена стеклопластиковая арматура с повышенной щелочестойкостью, износостойкостью, прочностными характеристикам.

**Оценка достоверности** результатов исследования выявила:

– большой объём взаимодополняющих и взаимоподтверждающих экспериментальных исследований, проведённых с применением современных физико-химических методов, реализованных на высокотехнологичных научных приборах с современным программным обеспечением, показавших воспроизводимость результатов;

– предложенные модели базируются на анализе собственных экспериментальных данных и подтверждаются современными представлениями в области физической и коллоидной химии;

– установлено качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых литературных источниках по данной тематике;

– использованы современные методики сбора и обработки исходной информации.

**Личный вклад соискателя** в диссертацию заключается в выборе направления, постановке целей и задач, разработке и осуществлении экспериментальных подходов, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе, обобщении полученных результатов, подготовке публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается

наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, и взаимосвязи выводов с целью работы. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия:

п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»;

п. 4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования»;

п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции»;

п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы.

1. Чем обусловлен выбор разных по химической природе основных объектов исследования диссертационной работы – оксидов и полисахаридов?

2. Какова практическая значимость работы? Имеется ли внедрение полученных результатов?

3. При формировании органо-неорганических частиц на основе оксигидроксида алюминия и фенольных карбоновых кислот учитывался ли вклад гидроксила в нейтрализацию поверхностного заряда?

4. Чем обусловлен выбор гидрофобных жидкостей, используемых для формирования эмульсий?

Соискатель Ситников П.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Свойства поверхности частиц оксидов и наноструктурированных полисахаридов, таких как хитин и целлюлоза, имеют ряд общих черт: наличие ОН-групп; формирование двойного электрического слоя и механизмы его регулирования за счет введения ионов фонового электролита, изменения рН. Схожесть свойств поверхности позволяет описывать, например, процессы гетероагрегации в системе оксид/наноструктурированный полисахарид, привлекая одинаковые математические подходы в рамках теории ДЛФО.

2. В случае эмульсий Пикеринга на моделях *in vivo* и *in vitro* показано, что микрокапли полученных эмульсий сохраняют свою стабильность в условиях верхних отделов ЖКТ (ротовая полость, желудок) и разрушаются в тонком кишечнике. Это позволяет доставлять жирорастворимые лекарства (например, витамин D<sub>3</sub>, донепизил, ионол, фукоксантин) до кишечника, в котором такие субстанции всасываются у млекопитающих. Подобная форма доставки актуальна для людей с удаленным желчным пузырем или его дисфункцией. Установленные закономерности формирования нефтьсодержащих эмульсий, стабилизированных нанокристаллами целлюлозы и хитина, могут быть положены в основу технологии для ликвидации нефтеразливов на различных водных поверхностях с эффективным последующим биоразложением микроорганизмами. На основе выявленных закономерностей формирования надмолекулярных структур при введении наноксидов в эпоксиполимерную матрицу получена стеклопластиковая арматура с повышенной щелочестойкостью, износостойкостью, прочностными характеристиками. Данная технология внедрена на предприятии.

3. Из литературы известно, что фенольный гидроксил взаимодействует с поверхностью оксидов, имеющих преимущественно кислотные центры. В нашем случае, для всех используемых оксидов был характерен основной характер поверхности, например, изоэлектрическая точка используемого оксигидроксида алюминия более 9. В этом случае, нейтрализация поверхностного заряда оксида происходит за счет взаимодействия только карбоксильной группы с его поверхностью.

4. Выбор таких гидрофобных жидкостей, как декан, вазелиновое масло обусловлен исследованием вклада кислотно-основных взаимодействий между активными центрами на поверхности нанокристаллов полисахаридов при формировании эмульсий, позволяющий использовать их как стандартную химическую модель, не имеющую полярных молекул в своем составе. Растительные масла (оливковое, подсолнечное), а также нефть использовались в качестве объектов, позволяющих оценить перспективы применения эмульсий, стабилизированных нанокристаллами целлюлозы и хитина в качестве доставщиков жирорастворимых лекарственных форм и при ликвидации нефтеразливов, в качестве «зеленых» диспергентов с их последующим биоразложением.

На заседании 12 марта 2025 г. диссертационный совет принял решение: за разработку теоретических положений, раскрывающих фундаментальные закономерности кислотно-основных взаимодействий в водно-солевых системах для создания наноструктурированных функциональных материалов на основе оксидов металлов, кремния и нанокристаллических полисахаридов, позволяющих оценивать перспективы их применения в биоинженерии, биотехнологии и медицине, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии поверхностных процессов, адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях присудить Ситникову П.А. учёную степень доктора химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 5 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0 человек, проголосовали: за – 20, против – 0.

Председатель  
диссертационного  
совета 24.2.437.03



Жеребцов Дмитрий Анатольевич

Ученый секретарь  
диссертационного  
совета 24.2.437.03

Созыкин Сергей Анатольевич

Дата оформления заключения 12 марта 2025 г.