

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию АЛИЕВА АСЛАНА МУРАДАЛИЕВИЧА «ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия**

В настоящее время значительная часть биоактивных добавок и лекарств (около 25%) производится на основе компонентов извлекаемых из природного растительного сырья. В месте с тем, разработка селективных способов извлечения компонентов из многокомпонентных аналитических матриц (нанобиокомпозитов) какими являются растения с сохранением их активных свойств является актуальной научной и прикладной задачей. Традиционные методы извлечения веществ (мацерация, экстракция по Сокслету, гидродистилляция и др.) не всегда удовлетворяют высоким требованиям современной промышленности из-за низкого выхода конечного продукта, продолжительности процесса, сложности очистки от остаточных вредных растворителей, загрязнения окружающей среды и т.д. В этой связи активно рассматриваются потенциально возможные способы экстракции, используя аномально высокую растворимость газов в сверхкритическом (СК) состоянии. Хотя в данной области проведено множество исследований, технология сверхкритической флюидной (СКФ) экстракции пока не нашла широкого промышленного применения, в том числе в процессах экстракции ценных растительных веществ, что, в значительной степени, связано со сложностью процессов, происходящих в сверхкритическом состоянии, таких как «жидко-подобное» и «газо-подобное» состояние СКФ (линия Видома), где свойства аномально меняются из-за присутствия крупномасштабных флуктуаций плотности. В этой связи, исследования проводимые автором диссертационной работы АЛИЕВЫМ А.М. по изучению динамики сверхкритической экстракции, физико-химическим основам и механизмам процессов,

происходящим в сверхкритических флюидах, влиянию параметров экстракции на качество и выход экстракта, влиянию соразтворителей на состав извлекаемых веществ, селективность процесса СК экстракции представляют собой весьма **актуальные и востребованные направления.**

Целью диссертационной работы является установление закономерностей фазового поведения, термодинамических и структурных характеристик систем «сверхкритический диоксид углерода + вещества растительного происхождения» в зависимости от параметров состояния и природы растворённого компонента, а также выявление факторов, определяющих селективность и молекулярно-массовый состав продуктов сверхкритической флюидной экстракции.

Работа изложена на 168 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы (275 источников), иллюстрирована 20 таблицами и 60 рисунками.

**Введение** включает анализ актуальности темы, постановку целей и задач исследования, а также формулировку ключевых положений, отражающих научную новизну и прикладное значение результатов. **В первой главе** представлен обзор литературных данных, посвящённых критическим аномалиям термодинамических и транспортных свойств СКФ и их роли в экстракционных процессах. Рассмотрены термодинамические основы процессов СКФ-экстракции растительного сырья, включая влияние соразтворителей, а также описано поведение термодинамических свойств веществ в околкритической области состояния. **Вторая глава** посвящена методам исследования и описанию экспериментальной установки для СКФ экстракции. В ней изложены методика проведения экспериментов и конструктивные особенности установки, используемой для визуальных исследований фазового поведения систем. Приведено описание традиционных методов извлечения жирорастворимых веществ в аппаратах Сокслета и Клевенджера, а также хромато-масс-спектральных методов анализа состава

экстрактов, выполненных на приборе Shimadzu GCMS QP2010 Plus (Япония). В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований зависимости состава СК-СО<sub>2</sub>-экстрактов от давления процесса экстракции, применения соразтворителей и условий произрастания растительного сырья. В четвертой главе представлены результаты термодинамических исследований СКФ-экстракции на примере бинарных систем «СКФ + ВРП». В настоящей работе были выбраны ВРП с одинаковым числом атомов углерода, но различающиеся по содержанию водорода и кислорода, а также по химической структуре ( $\alpha$ -пинен, камфора, пулегон, терпинеол, линалоол и тимохинон). Для этих систем рассчитаны термодинамические параметры взаимодействия с СО<sub>2</sub> в СК состояниях с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона. Параметр Кричевского позволяет получить прямую информацию о микроскопическом поведении и потенциале межмолекулярных взаимодействий систем на основе поведения критических линий смесей. Установлено, что знак параметра Кричевского показывает характер взаимодействия веществ, а величина – степень (силу) взаимодействия компонентов с изменением структуры и плотности сверхкритического диоксида углерода вокруг растворённых молекул ВРП. Вблизи критической точки диоксида углерода эти эффекты проявляются наиболее ярко из-за интенсивных флуктуаций плотности. Величина сольватационной поверхности пропорциональна значению параметра Кричевского. Таким образом, параметр Кричевского позволяет анализировать свойства БРР вблизи критической точки и может быть использован как критерий выбора сверхкритического растворителя для экстракции целевых веществ. Одним из ключевых и фундаментальных термодинамических свойств БРР является парциальный мольный объем ( $\bar{V}_2^\infty$ ). Он играет важную роль в определении растворимости веществ вблизи критической точки, т.е., имеет важное значение для характеристики процессов экстракции и сепарации биологически активных веществ в сверхкритических флюидах. Парциальный мольный объем для систем СО<sub>2</sub>+ВРП ( $\alpha$ -пинен, тимохинон, камфора, пулегон,

линалоола терпинеол) был рассчитан, используя параметр Кричевского. **Пятая глава** посвящена исследованию структурных свойств систем СК  $\text{CO}_2$ +ВРП, в частности – определению прямого ( $C_{12}$ ) и полного ( $H_{12}$ ) корреляционных интегралов для выявления локальных микроскопических эффектов вблизи критической точки.

В заключении обобщены результаты исследований, даны обоснованные рекомендации по практическому применению полученных в работе результатов и описаны возможности дальнейшего развития работы.

**Новизна** проведенных исследований заключается в установлении закономерностей фазового поведения и термодинамических свойств сверхкритических систем на основе диоксида углерода и бинарных систем  $\text{CO}_2$ -соразтворитель с ВРП, включая особенности критических линий, параметра Кричевского и изобарной теплоёмкости, что позволяет раскрыть взаимосвязь между межмолекулярными взаимодействиями, структурными характеристиками и макроскопическими свойствами растворов. Разработаны подходы к количественной оценке структурных и термодинамических параметров сверхкритических растворов, обеспечивающие описание их поведения вблизи критических состояний. Полученные экспериментальные данные и установленные закономерности могут быть использованы при моделировании, оптимизации и повышении эффективности процессов сверхкритической флюидной экстракции ВРП, а также при разработке экологически безопасных технологий переработки растительного сырья.

Вместе с тем, отмечая высокий уровень проведенных исследований, хотелось бы высказать ряд замечаний.

1. Особый интерес полученные автором экспериментальные данные и зависимости представляют для характеристики сольватационных взаимодействий в сверхкритических средах. Хотя в диссертационной работе в разделе 5.2. при анализе результатов в системе СК  $\text{CO}_2$ -ВРП утверждается, что «...Величина сольватационной поверхности

пропорциональна значению параметра Кричевского», физикохимическая суть этого эффекта не раскрыта. Действительно, в данной системе имеет место донорно-акцепторное взаимодействие, которое регулируется с одной стороны сольватохромными параметрами растворителя - СК CO<sub>2</sub>-соразтворитель, а с другой стороны-химической природой ВРП. Именно характер и энергетика данных взаимодействий будут определять природу ассоциатов и параметры сольватационной поверхности.

2. Эффективность экстракции компонентов растительных матриц во многом определяется характером их капиллярно-пористой структуры. Активация ее возможна предварительным физическим (набухание, ультразвуковая или микроволновая обработка) или химическим воздействием. Этим технологическим аспектам в работе не уделено внимание.

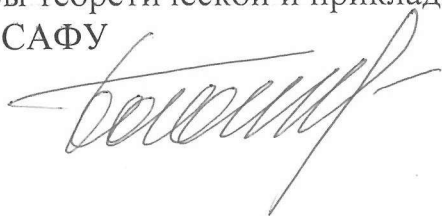
Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным ВАК РФ к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям: «п.2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов; п.7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация».

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, в котором решены актуальные научные задачи. Все перечисленные выводы и положения, выносимые на защиту, полностью **обоснованы**. Основные результаты настоящей работы находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, опубликованными в литературе, материалы диссертации апробированы на научных конференциях, опубликованы в профильных журналах, что и определяет ее **достоверность**.

Автореферат диссертации соответствует основному ее содержанию.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что диссертационная работа **АЛИЕВА АСЛАНА МУРАДАЛИЕВИЧА** является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная задача физической химии по определению оптимальных условий проведения процесса сверхкритической флюидной экстракции биологически активных соединений, имеющая значение для развития сверхкритических флюидных технологий комплексной переработки возобновляемого растительного сырья. Она отвечает всем критериям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, **АЛИЕВ АСЛАН МУРАДАЛИЕВИЧ**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:  
профессор, доктор химических наук  
(02.00.04 – Физическая химия и 05.21.03 –  
Технология и оборудование химической  
переработки биомассы дерева; химия древесины),  
засл. деятель науки РФ, профессор  
кафедры теоретической и прикладной  
химии САФУ



Константин Григорьевич Боголицын

27.05.2026

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова» (САФУ)

163002, г. Архангельск, набережная Северной Двины, 17

Тел.: +79217207609

E-mail: k.bogolitsin@narfu.ru



Личную подпись *Боголицын К.Г.*  
Завещаю: ученый секретарь ученого совета САФУ  
*Е.Б. Раменская* Е.Б. Раменская  
27.05.2026 г.

Вход. № *05-8987*  
«01» *06* 2026 г.  
подпись *AB*