

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Алиева Аслана Мурадалиевича «Термодинамические аспекты процесса экстракции растительного сырья с использованием сверхкритических флюидов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. – Физическая химия

**Актуальность темы исследования.** Диссертационная работа А.М. Алиева посвящена актуальной проблеме современной физической химии – установлению фундаментальных закономерностей фазового поведения, термодинамических и структурных характеристик систем на основе сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>) и веществ растительного происхождения (ВРП). Несмотря на широкий интерес к сверхкритическим флюидным (СКФ) технологиям, их промышленное внедрение сдерживается недостатком систематических знаний о влиянии растворённых компонентов на свойства СКФ-систем вблизи критической точки. Автор справедливо отмечает, что традиционные методы экстракции (мацерация, экстракция по Сокслету, гидродистилляция) не всегда удовлетворяют современным требованиям из-за низкого выхода, длительности процессов и сложности очистки от остаточных растворителей. В этой связи разработка научных основ СКФ-экстракции, позволяющей извлекать термолабильные биологически активные соединения без термической деструкции, является несомненно востребованной.

**Научная новизна работы.** Научная новизна работы заключается в комплексном подходе, объединяющем макроскопические термодинамические характеристики (фазовые равновесия, критические линии, изобарную теплоёмкость) с микроструктурными параметрами (корреляционные интегралы, размеры кластеров). Автором впервые установлена корреляция между знаком и величиной параметра Кричевского и характером межмолекулярных взаимодействий в бинарных системах СО<sub>2</sub> с модельными ВРП ( $\alpha$ -пинен, камфора, пулегон, терпинеол, линалоол, тимохинон). Показано, что отрицательные значения параметра соответствуют притяжению между молекулами и высокой растворимости (СО<sub>2</sub> +  $\alpha$ -пинен, тимохинон, камфора, пулегон), а положительные – отталкиванию и низкой растворимости (СО<sub>2</sub> + линалоол, терпинеол). Это открывает возможность использования параметра Кричевского в качестве термодинамического критерия выбора сверхкритического растворителя.

Важным результатом является также определение линии Видома (максимумов изобарной теплоёмкости  $C_p$ ) для системы  $\text{CO}_2$  + тимохинон. Автором показано, что при стремлении концентрации растворённого вещества к нулю теплоёмкость стремится к бесконечности, а разница между максимумами  $C_p$  для концентраций 0,001% и 0,5% превышает 16,5 раз. Линия Видома может рассматриваться как линия оптимума СКФ-экстракции, что имеет прямое практическое значение для прогнозирования эффективных параметров процесса.

Структурные исследования, включающие расчёт прямых ( $C_{12}$ ) и полных ( $H_{12}$ ) корреляционных интегралов, а также размеров кластеров ( $N_{exc}^{\infty}$ ), позволили автору выявить перераспределение молекул растворителя вокруг молекул ВРП. Показано, что для систем с отрицательным параметром Кричевского наблюдается увеличение числа молекул  $\text{CO}_2$  вблизи растворённой молекулы ( $N_{exc}^{\infty} > 0$ ), что коррелирует с эффективностью экстракции. Особый интерес представляет температурная зависимость: для системы  $\text{CO}_2$  + тимохинон установлено, что чем ближе температура к критической точке чистого  $\text{CO}_2$ , тем больше молекул растворителя собирается вокруг молекулы тимохинона, что указывает на повышение эффективности экстракции вблизи критической области.

Автором сконструирована установка для СКФ-экстракции, позволяющая работать при давлениях до 40 МПа и температурах до 100 °С, а также оптическая ячейка высокого давления для визуальных наблюдений фазового поведения. С использованием хромато-масс-спектрометрии проведён детальный анализ состава экстрактов из можжевельника продолговатого, чабера садового, моркови дикой и микроводорослей *Nannochloropsis salina*. Показано, что повышение давления при фиксированной температуре смещает состав экстракта в сторону соединений с большей молекулярной массой – например, при увеличении давления с 10 до 30 МПа доля сесквитерпенов в экстракте можжевельника возрастает с 35% до 66%, а дитерпенов – с 3,4% до 28,9%. Это подтверждает возможность селективного фракционирования экстрактов при изменении давления.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в создании комплексной термодинамической и структурной картины поведения бинарных систем «СК- $\text{CO}_2$  + ВРП» вблизи критической точки и в сверхкритической области. Автором установлены взаимосвязи между макроскопическими термодинамическими свойствами (фазовые равновесия, критические линии, теплоёмкость, парциальный мольный объём) и микроструктурными характеристиками (корреляционные интегралы, размеры кластеров), что

позволяет раскрыть природу аномального поведения СК-флюидов на молекулярном уровне. Разработанные подходы к количественной оценке структурных и термодинамических параметров сверхкритических растворов обеспечивают описание их поведения вблизи критических состояний и могут быть использованы при моделировании и оптимизации процессов СКФ-экстракции. Обоснование параметра Кривичевского как критерия выбора сверхкритического растворителя представляет собой важный вклад в теорию бесконечно разбавленных растворов и открывает новые возможности для прогнозирования эффективности экстракционных процессов.

Практическая значимость работы подкреплена выявленным влиянием соразтворителей (этанол, ацетон) на выход целевых компонентов. Максимальный выход жирных кислот из микроводорослей (6,38 мас.%) достигнут при использовании СК-СО<sub>2</sub>, модифицированного ацетоном, что превышает показатели жидкостной экстракции в аппарате Сокслета. Кроме того, отсутствие в СК-СО<sub>2</sub>-экстрактах чабера садового хамазулена (образующегося при гидролитическом разложении сесквитерпенового лактона при ~100 °С) и наличие тимохинона в концентрации в 5,66 раза выше, чем в эфирном масле, подтверждают способность СКФ-технологии извлекать термолабильные соединения без деструкции.

Достоверность результатов не вызывает сомнений: она обеспечена использованием апробированных экспериментальных методик, сравнением расчётных данных с литературными, воспроизводимостью измерений и согласованностью с положениями классической термодинамики и теории критических явлений.

В тексте автореферата встречаются отдельные опечатки и стилистические погрешности, что, однако, не снижает общего высокого научного уровня работы.

**Заключение.** Диссертационная работа А.М. Алиева является завершённым научным исследованием, в котором решена важная задача – установлены термодинамические и структурные закономерности поведения систем «сверхкритический диоксид углерода – вещества растительного происхождения», имеющая фундаментальное значение для физической химии сверхкритических флюидных процессов и практическое значение для разработки экологически безопасных технологий переработки растительного сырья. По актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, в ред. от 25.01.2024 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её

автор, Алиев Аслан Мурадалиевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

19.06. 2026 г.

Д.А. Коновалов

Коновалов Дмитрий Алексеевич, доктор фармацевтических наук, (15.00.02 – фармацевтическая химия, фармакогнозия), профессор кафедры фармацевтической химии и фармакогнозии Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации.

357532, Ставропольский край, г. Пятигорск, проспект Калинина, 11.

тел. +7-928-351-93-49

e-mail: d.a.konovalov1@yandex.ru

Я, Коновалов Дмитрий Алексеевич, даю согласие на обработку моих персональных данных, включение их в аттестационное дело соискателя и размещение отзыва на сайте ФГБОУ ВО «КНИТУ» и в ФИС ГНА.

19.06. 2026 г.

Д.А. Коновалов



Зход. № 05-9091  
« 25 » 06 2026 г.  
подпись [Signature]