

Заключение диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук аттестационное дело № \_\_\_\_\_ решение диссертационного совета от 13.05.2025 г. № 5

О присуждении Сабировой Людмиле Юрьевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Термодинамические свойства систем в процессе сверхкритического флюидного экстракционного извлечения биологически активных компонентов» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 19.02.2025 г. (протокол заседания № 2) диссертационным советом 24.2.312.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68; совет утвержден приказом Рособнадзора от 18.01.2008 г. № 1–50 (приказом Минобрнауки России № 714/нк от 02.11.2012 г. диссертационный совет 24.2.312.01, созданный на базе ФГБОУ ВО «КНИТУ», признан соответствующим действующим требованиям «Положения о совете...», приказом Минобрнауки России № 561/нк от 03.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.01 установлены полномочия по защитах диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Сабирова Людмила Юрьевна, 18.09.1985 года рождения, в 2008 г. окончила государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет». В 2023 г. окончила аспирантуру очной формы обучения на кафедре теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО «КНИТУ», Минобрнауки России. Работает руководителем службы развития био- и фармтехнологий АО «Татнефтехиминвест-холдинг» Республики Татарстан и инженером кафедры теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Диссертация выполнена на кафедре теоретических основ теплотехники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор технических наук, доцент Хайрутдинов Венер Фаилевич, и.о. заведующего кафедрой теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Официальные оппоненты:

– **Киселев Михаил Григорьевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, лаборатория 1-2 «ЯМР-спектроскопия и численные методы исследования жидких систем», директор, заведующий лабораторией;

– **Верещагина Яна Александровна**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», кафедра физической химии, профессор,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова» (САФУ имени М.В. Ломоносова), в своем положительном отзыве, подписанном доцентом кафедры теоретической и прикладной химии, кандидатом химических наук, доцентом Скребец Татьяной Эдуардовной, указала, что теоретическая значимость работы заключается в разработке физико-химических основ процесса сверхкритической флюидной экстракции биологически активных компонентов с диоксидом углерода в качестве растворителя. В частности, данные по растворимости биологически активных компонентов в сверхкритической флюидной среде, фазовое равновесие системы «извлекаемая компонента – экстрагент» и кинетические характеристики систем, впервые полученные в этой работе, позволили реализовать процесс сверхкритической флюидной экстракции в оптимальных термодинамических условиях. Выявленные механизмы и оптимальные условия процесса могут быть использованы для практического использования в целях экстракции биологически активных компонентов в реальном секторе экономики. В отзыве сделано заключение, что диссертационная работа Сабировой Людмилы Юрьевны «Термодинамические свойства систем в процессе сверхкритического флюидного экстракционного извлечения биологически активных компонентов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи по разработке физико-химических основ процесса сверхкритической флюидной экстракции биологически активных компонентов, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г № 842 (в редакции от 25.11.2024 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата

наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, все по теме диссертации, в том числе: 7 статей (объемом 68 страниц) в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по группе научных специальностей 1.4. Химические науки, 1 статья (объемом 5 страниц) в журнале, входящем в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по другим группам научных специальностей, и 9 тезисов докладов на конференциях различного уровня. Также зарегистрировано 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Авторский вклад соискателя составляет около 82 %.

Наиболее значимые работы соискателя:

1. Khairutdinov, V.F. Isothermal vapor-liquid equilibrium measurements and PC-SAFT, PR78, and CPA phase behavior modeling of n-tricosane + SC CO<sub>2</sub> mixtures / V.F. Khairutdinov, I.Sh. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, L.Yu. Yarullin, **L.Yu. Sabirova**, A. Hernándezb, I. M. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. – 2023. – V.390. – Part B. – №15. – Id. 123172. – DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123172 (*Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; уровень в «белом списке» – 1; согласно международной классификации – Q1; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 журнал относится к категории K1*);

2. Khairutdinov, V.F. Measurements of Isothermal Vapor–Liquid Equilibrium and Critical Point-Based Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory Phase Behavior Modeling of the Propane + Phenol and Tetracosane + Propane/n-Butane Mixtures / V.F. Khairutdinov, I.Sh. Khabriev, F.M. Gumerov, T.R. Akhmetzyanov, L.Yu. Yarullin, **L.Yu. Sabirova**, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2023. – V.68. – №1. – P.138-150. – DOI: 10.1021/acs.jced.2c00605 (*Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; уровень в «белом списке» – 2; согласно международной классификации – Q2; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 журнал относится к категории K1; уровень в «белом списке» – 2*);

3. **Сабирова, Л.Ю.** Растворимость бетулина в сверхкритическом CO<sub>2</sub> и в смеси CO<sub>2</sub> + этанол / **Л.Ю. Сабирова**, Л.Ю. Яруллин, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Билалов // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2024. – Т.19. – №2. – С.6-15 (*№1035 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и*

системы цитирования по состоянию на 31.12.2023 г.; уровень в «белом списке» – 3; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 журнал относится к категории K1).

На автореферат диссертации поступили отзывы от: доктора технических наук, доцента, директора института морских технологий, энергетики и строительства ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет» **Александрова И.С.**; доктора химических наук, профессора, профессора кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» **Брука Л.Г.**; доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» **Козловского Р.А.**; доктора химических наук, профессора кафедры химии, новых технологий и материалов ФГБОУ ВО «Университет «Дубна» **Крыльского Д.В.**; кандидата химических наук, доцента кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» **Марковой М.Е.**; кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН **Скачкова В.М.**; кандидата химических наук, доцента, старшего научного сотрудника отдела физикохимических методов исследования ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» **Чибиряева А.М.**

Все отзывы **положительные**. Имеются вопросы, замечания и рекомендации: 1. В автореферате делается вывод о том, что «наиболее подходящим уравнением состояния является уравнение состояния Пенга-Робинсона». Каковы основания для такого вывода? Наиболее подходящим для чего? Для описания фазовых равновесий, термических, калорических свойств? 2. В автореферате указано, что ни одно из использованных уравнений состояния не смогло правильно смоделировать критическую точку смеси. Результат определения таких точек существенно зависит от метода определения. Например, метод Михельсена, основанный на представлении о критерии стабильности многокомпонентной системы, дает достаточно точные результаты и применим к различным уравнениям состояния. Поэтому нужны пояснения, какой метод применялся для определения критических точек и в чем конкретно проблемы той или иной модели? (**Александров И.С.**); 1. Автором разработана оригинальная установка для исследования растворимости веществ в сверхкритических флюидах. Однако в автореферате не приводится описание методики и схема этой установки. Следовало привести хотя бы схему установки в автореферате; 2. В автореферате нет данных о чистоте

использованных образцов бетулина и н-трикозана. При изучении термодинамических и теплофизических свойств вблизи критической точки примеси могут сильно влиять на результаты эксперимента; 3. В работе в качестве объектов исследования выбраны бетулин и углеводород парафинового ряда – н-трикозан. Однако, для апробации установки выбран ароматический углеводород дифенил. Не понятно, чем обоснован такой выбор (Брук Л.Г.); 1. Не для всех исследованных систем приведены результаты расчета погрешности (Козловский Р.А.); 1. Недостаточно обоснован выбор н-трикозана в качестве модельного соединения по отношению к экстрактам гриба чага; 2. На стр. 3 автореферата сказано: «Достоверность и обоснованность результатов диссертационного исследования подтверждаются соблюдением фундаментальных законов термодинамики...». Вряд ли соблюдение законов природы можно отнести к заслугам диссертанта (Крыльский Д.В.); 1. Были ли исследованы более высокие температуры экстракции? 2. На рисунке 5 приведенные линии являются расчетными значениями или экстраполяцией? 3. На мой взгляд, диапазоны значений по осям абсцисс и ординат на рисунке 5 даны в усеченном виде, не включая полный диапазон давлений, поэтому очень сложно судить о выборе оптимального соразтворителя (Маркова М.Е.); 1. Стр. 9, текст «...позволяет наиболее полно экстрагировать полярные соединения, к которым относится и н-трикозан как представитель н-алканов». С точки зрения органической химии, н-алканы (и н-трикозан, в частности) никогда не рассматриваются как полярные соединения. Наоборот, они рассматриваются исключительно как неполярные вещества. Если соискатель при обсуждении «полярности» органических веществ апеллирует к понятию «дипольный момент», то неплохо бы вспомнить, что значения дипольного момента н-алканов близки к нулю, и поэтому, в используемой самим же соискателем «шкале полярности» н-трикозан ну никак не может относиться к полярным соединениям! 2. Стр. 9, «при использовании в качестве экстрагента полярного соразтворителя, растворимость н-трикозана возрастает тем сильнее, чем выше полярность соразтворителя». Продолжая дискуссию (см. замечание №1), последовательность использованных соразтворителей, которую приводит соискатель согласно выбранной им «шкале полярности», основанной на величине дипольного момента молекул, никак не соответствует понятию «полярности растворителей», общепринятой среди химиков, в которой ацетон никогда не рассматривается как более полярный растворитель, чем этанол. Более того, если следовать этой же логике, то полярность воды (дипольный момент равен 1.87 D) окажется ниже «полярности» ацетона и этанола, что вообще выглядит как нонсенс для химиков; 3. Несколько нелогичными и фрагментарными смотрятся представленные в автореферате результаты по СКФ-экстракции берёзового гриба чага. Читателю ничего не сообщается об основных представителях экстрактивных веществ. Дается только общая информация о

трёх группах таких веществ - фенольные соединения, флавоноиды и тритерпены (см. Таблицу 1, стр. 14). На стр. 7 автореферата ранее говорилось про *n*-трикозан, что он «*входит в восковую часть биологически активных соединений*». Означает ли отсутствие в Таблице 1 упоминаний о *n*-трикозане и других компонентов воска указанием на тот факт, что в выбранных условиях экстракции эти вещества вообще не экстрагируются? Если действительно «не экстрагируются», тогда каким образом исследование СКФ-экстракции чаги связано с основной частью представленного исследования, а именно - с изучением свойств смеси «трикозан-СО<sub>2</sub>»? (**Чибиряев А.М.**).

Выбор официальных оппонентов проводился из числа специалистов, компетентных в вопросах, как химической термодинамики, так и физической химии в целом, а также моделирования структуры и динамики молекулярных жидкостей и растворов при нормальных и сверхкритических условиях состояния; обосновывался их публикационной активностью в этой области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости данного диссертационного исследования.

Ведущая организация (САФУ имени М.В. Ломоносова), в частности, кафедра теоретической и прикладной химии, на заседании которой обсуждался отзыв на диссертацию Сабировой Л.Ю., имеет значительные достижения в области физикохимии растительных полимеров, в частности, фундаментальных и прикладных исследований в области химии и химической технологии растительного сырья, природоохранных технологий и экоаналитики. По этим направлениям сотрудниками указанной кафедры опубликовано большое количество статей в таких авторитетных научных изданиях, как Журнал физической химии, Журнал химической физики, Сверхкритические флюиды: теория и практика, Химия растительного сырья, Journal of Wood Chemistry and Technology, Journal of Analytical Chemistry, International Journal of Molecular Sciences и др., материалы неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях.

**Диссертационный совет 24.2.312.01 отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:**

- *установлена* зависимость растворимости бетулина и *n*-трикозана в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода от различных термодинамических параметров (температура, давление и др.);
- *выявлены* закономерности влияния органических соразтворителей с различными электрическими моментами диполя на характер растворимости бетулина и *n*-трикозана в сверхкритическом диоксиде углерода;

– *определены* значения давлений, отвечающие первой и второй кроссоверным точкам изотерм растворимости бетулина в сверхкритическом диоксиде углерода, модифицированном этанолом;

– *установлены* характеристики фазового равновесия системы «CO<sub>2</sub> – н-трикозан»;

– *определены* значения критических термодинамических параметров (P<sub>кр.</sub> и T<sub>кр.</sub>) для системы «CO<sub>2</sub> + н-трикозан»;

– *показано*, что фазовое поведение системы «CO<sub>2</sub> – н-трикозан» относится к III типу с наличием верхней критической точки при температурах, близких к критической температуре чистого CO<sub>2</sub>;

– *выявлены* зависимости молярной изобарной теплоемкости, молярного объема и энтальпии растворенного н-трикозана в сверхкритическом диоксиде углерода от плотности сверхкритического флюидного растворителя;

– *установлены* оптимальные термодинамические параметры проведения сверхкритического флюидного экстракционного процесса для извлечения биологически активных компонентов из природного сырья.

#### **Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что**

– *получены* экспериментальные и теоретические данные по термодинамическим характеристикам систем, содержащих сверхкритический диоксид углерода и органический растворитель и участвующих в процессах сверхкритической флюидной экстракции биологически активных компонентов, которые являются важным вкладом в профильный сегмент общей базы данных в области физикохимии сверхкритических систем и технологий на их основе;

– *получены* экспериментальные данные, которые представляют значительный интерес для разработки новых и совершенствования уже существующих процессов сорбции биологически активных веществ из различных видов природного сырья;

– *разработан и апробирован* программный продукт для описания растворимости веществ в сверхкритических флюидных средах.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что** они закладывают физико-химические основы этапов моделирования, оптимизации и масштабирования тех процессов экстракции, где ключевую роль играют сверхкритические системы и технологии на их основе. Особо следует подчеркнуть, что одна из технологий сорбции, разработанных с использованием полученных в диссертации научных данных, а именно – технология экстракционного извлечения биологически активных компонентов из грибов *Inonotus obliquus* (чага) к моменту представления данной квалификационной работы к защите уже прошла

апробацию в компании ОАО «Татхимфармпрепараты», одобрена и принята данной организацией к внедрению в промышленное производство.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

- использование современных методов исследования теплофизических свойств веществ и материалов;
- проведение измерений физико-химических характеристик на поверенном оборудовании;
- согласованность полученных результатов с литературными экспериментальными данными.

Все это подтверждает **достоверность и обоснованность** полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

**Личный вклад соискателя** состоит в том, что в диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии. Сабирова Л.Ю. участвовала в разработке и создании оригинальной экспериментальной установки, планировании стратегии экспериментов, а также в проведении экспериментальных исследований, анализе полученных результатов и подготовке материалов к публикации, формулировании основных выводов и положений, подготовке статей и тезисов докладов, имеющих непосредственное отношение к тематике данной квалификационной работы.

По своему содержанию **диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия** по следующему пункту:

- п.2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов.

**Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования.** Материалы диссертации могут быть использованы научными организациями и учебными заведениями, работающими в области физической химии, моделирования структуры и динамики молекулярных жидкостей и растворов при нормальных и сверхкритических условиях состояния, а также физикохимии растительного сырья: ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН,

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет», ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» и др.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний; соискатель ответил на вопросы, задаваемые ему во время заседания, а в ряде случаев привел собственную аргументацию.

Диссертационным советом 24.2.312.01 сделан вывод, что рассматриваемая диссертация является завершенной научно-квалификационной работой и соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции).

На заседании 13.05.2025 г. диссертационный совет 24.2.312.01 принял решение: за разработку физико-химических основ процесса сверхкритического флюидного экстракционного извлечения биологически активных компонентов из природного сырья, а также установление оптимальных термодинамических характеристик и теплофизических свойств систем, участвующих в указанном процессе, присудить Сабировой Людмиле Юрьевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет 24.2.312.01 в количестве 20 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 20, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель  
диссертационного совета



В.П. Барабанов

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Е.В. Николаева

13.05.2025 г.