

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.411.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 04.04.2024 г. № 5

О присуждении **Слободовой Даре Александровне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические свойства функциональных пектиновых полисахаридов и продуктов на их основе» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 30 января 2024 г., протокол № 2, диссертационным советом 24.2.411.02, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет» Министерства науки и высшего образования РФ; адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33; приказ № 105/нк от 11 апреля 2012 г.

Соискатель – Слободова Дара Александровна, 22 июня 1996 года рождения, в 2018 году окончила федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» с присвоением квалификации магистр по направлению подготовки 16.04.01 Техническая физика; в 2022 году окончила аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по направлению 04.06.01 – Химические науки, специальность - физическая химия. В настоящее время работает в должности научного сотрудника научно-исследовательского центра «Фармацевтических и пищевых технологий» общества с ограниченной ответственностью «МЕЗОН».

Диссертация выполнена в научно-исследовательском центре «Фармацевтических и пищевых технологий» общества с ограниченной ответственностью «МЕЗОН».

Научный руководитель – доктор технических наук, доцент Горшкова Раиса Михайловна, общество с ограниченной ответственностью «МЕЗОН», заместитель директора по устойчивому развитию.

Официальные оппоненты:

Миронов Владимир Федорович, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение федерального

государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», заведующий лабораторией фосфорсодержащих аналогов природных соединений; Мачалаба Николай Николаевич, доктор технических наук, академик Российской инженерной академии, автономная некоммерческая организация «Редакция журнала «Химические волокна», главный редактор, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», г. Сыктывкар, в своем **положительном отзыве**, подписанном Удортиной Еленой Васильевной, к.х.н., доцентом, ведущим научным сотрудником лаборатории химии растительных полимеров Института химии, Торлоповым Михаилом Анатольевичем, к.х.н., старшим научным сотрудником лаборатории химии растительных полимеров Института химии, Михайловым Василием Игоревичем, к.х.н., старшим научным сотрудником лаборатории ультрадисперсных систем Института химии и утвержденном директором, д.б.н., членом-корреспондентом РАН Дёгтевой Светланой Владимировной указала, что диссертационная работа Слободовой Дары Александровны является самостоятельной, законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научные знания о структуре и свойствах сложного природного макромолекулярного комплекса – протопектина, а также научно-обоснованные технологические решения производства пектинов и продуктов на его основе, которые вносят вклад в физическую химию полисахаридов и имеют существенное значение для развития медицинской и пищевой отрасли промышленности. По объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости рассматриваемая диссертационная работа соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в текущей редакции, а автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 65 печатных работ, все по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень ВАК и приравненных к ним, опубликовано 8 работ, также имеется 1 патент и акт внедрения.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Горшкова Р.М. Влияние рН гидролизующего агента на распад протопектина в статическом и динамическом режимах гидролиз-экстракции / Р.М. Горшкова, Д.Х. Халиков, Д.А. Слободова, А.Б. Успенский, А.А. Слободов // Известия СПбГТИ(ТУ). - 2017. - №40 (66). - С.80-83.
2. Slobodova D.A. Combined Fractionation of Protopectin Degradation Products / D.A. Slobodova, R.M. Gorshkova, N.P. Novoselov, E.F. Panarin // Fibre Chemistry. - 2020. - Vol. 51. - No. 5. - P. 333 - 339.
3. Slobodova D. Barofractionation as an Innovative Method to Obtain Pectic

Polysaccharides/ D.Slobodova, R. Gorshkova, N. Novoselov, S. Pankov // Key Engineering Materials. - 2021. - Vol. 899. - P. 599-605.

4. Слободова, Д.А. Термодинамика сорбционных процессов в сорбентах на основе пектиновых полисахаридов / Д.А. Слободова, Р.М. Горшкова, П.П. Гладышев // Химические волокна. - 2023. - № 5. - С. 18-26.

Публикации соискателя в достаточной степени отражают содержание, новизну, практическую и теоретическую значимость диссертационного исследования. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах в диссертации отсутствуют. Авторский вклад составляет 89,66% работы. Общий объем научных изданий составляет 22,98 п.л.

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов, все отзывы положительные:

1. Вохидовой Ноиры Рахимовны, д.х.н., профессора, зав. лабораторией «Интерполиэлектролитные комплексы и металлополимеры» Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан. В отзыве заданы вопросы об отличии свойств пектинов в жидкой и порошкообразной форме; о материале фильтра, используемого для комбинированного фракционирования.

2. Асатурова Богдана Ивановича, д.м.н., профессора, научного руководителя ООО «Медико-Биологические системы» не содержит замечаний.

3. Евлампиевой Натальи Петровны, к.ф.-м.н., доцента кафедры Молекулярной биофизики и физики полимеров ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». В отзыве заданы вопросы о влиянии молекулярной массы пектиновых полисахаридов на их сорбционные свойства; об обратимости процесса сорбции ионов тяжелых металлов; о достаточности 120 минут инкубации для достижения равновесия в системе в процессе сорбции и корректности применения в этом случае уравнения Лэнгмюра.

4. Гавричева Константина Сергеевича, д.х.н., зав. лабораторией термического анализа и калориметрии ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. В качестве замечаний отмечено, что использование термина «кинетико-термодинамические закономерности» не очень удачно; работа изобилует сокращениями, что несколько затрудняет ее чтение; использованы несистемные единицы газовой постоянной ($\text{см}^3 \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{град}$); на рисунке 3 автореферата название оси абсцисс находится не рядом с осью.

5. Сашиной Елены Сергеевны, д.х.н., профессора, зав. кафедрой химических технологий имени проф. А.А. Хархарова ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна». В качестве замечания отмечено, что было бы желательно в качестве характеристики процесса распада протопектина в потоке реакционного раствора использовать не объем выхода фракций, а удельный показатель – отношение объема элюата к количеству протопектина в реакторе. Задан вопрос об обосновании выбора параметров процесса барофракционирования.

6. Локтевой Екатерины Сергеевны, д.х.н., доцента, профессора кафедры

физической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова». В качестве замечаний отмечено, что энергия активации реакции превращения протопектина в микрогель и пектиновые вещества в условиях баропереноса составляет 9 кДж/моль., что соответствует энергии активации диффузионных процессов; в автореферате не представлена погрешность приведенных результатов; использовано большое количество сокращений, затрудняющих чтение.

7. Васильева Александра Викторовича, д.х.н., профессора, директора института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета». В качестве замечаний отмечено, что в автореферате не приведены сведения о зависимости характеристик пектинов от используемого сырья; в автореферате не представлена концентрация водных растворов полисахаридов, использованных при изучении реологических свойств и температур замерзания.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что официальные оппоненты и сотрудники ведущей организации являются высококвалифицированными специалистами в области тематики диссертации. Официальный оппонент Миронов В.Ф. является специалистом в области получения и изучения физико-химических и биологических свойств пектиновых полисахаридов различных сырьевых источников, а также функциональных продуктов на их основе. Официальный оппонент Мачалаба Н.Н. является специалистом в области физической химии и химической технологии природных и синтетических полимеров. Ведущая организация является широко известным научным учреждением, специализирующимся в области физической химии, в том числе в вопросах получения и изучения структуры и физико-химических свойств пектиновых полисахаридов и их производных, а также в вопросах разработки технологий переработки природного сырья.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **установлен** механизм распада протопектина с одновременным фракционированием продуктов реакции в потоке реакционного раствора при атмосферном и повышенном давлении, приводящим к получению чистых пектиновых веществ с однородной структурой и комплексом функциональных свойств;

- **предложен** новый подход к получению продуктов распада протопектина в виде сетчатых, разветвленных и низкомолекулярных биополимеров, способных вступать в межмакромолекулярные реакции с ионами металлов и органическими токсинами и являющихся высокоэффективными нетоксичными средствами медицинского назначения;

- **установлен** двухступенчатый характер процесса распада протопектина в потоке реакционного раствора, включающий экстрагирование продуктов реакции в виде высокомолекулярных сетчатых полимеров и последующее их

фракционирование по механизму гель-хроматографии;

- **доказана** перспективность применения нового способа фракционирования, совмещенного с гидролиз-экстракцией, для изучения неоднородности пектиновых полисахаридов, приводящего к получению чистых изолированных фракций, отличающихся по структуре, молекулярно-массовым и физико-химическим параметрам, а также для получения высококачественных функциональных пектинов для пищевой и фармацевтической промышленности;

- **доказана** перспективность применения функциональных пектиновых полисахаридов и продуктов на их основе в качестве энтеросорбентов тяжелых металлов, радионуклидов и токсинов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **доказан** механизм формирования продуктов распада протопектина различного сырья в потоке реакционного раствора при атмосферном и повышенном давлении в виде изолированных фракций микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов с выраженными функциональными свойствами, вносящий вклад в развитие фундаментальных представлений о физико-химических свойствах, структурных и химических превращениях природных сетчатых полимеров в физической химии;

- **оценены** кинетические параметры процесса последовательной реакции распада протопектина в потоке реакционного раствора с образованием микрогеля, как промежуточного соединения;

- **доказано**, что, независимо от природы сырья, распад протопектина в потоке реакционного раствора протекает по идентичному механизму в виде последовательной реакции превращения протопектина в микрогель, затем в пектиновые вещества и олигосахариды;

- **выявлено**, что под воздействием высокой температуры и давления происходит значительное ускорение процесса распада протопектина в сторону формирования водорастворимых продуктов реакции;

- **доказана** способность низкомолекулярных продуктов реакции распада протопектина снижать температуры замерзания их водных растворов до -20°C ;

- **установлена** взаимосвязь структуры пектиновых полисахаридов с сорбционными свойствами, которые зависят от концентрации свободной галактуроновой кислоты.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **разработаны и внедрены в промышленных масштабах** высокопроизводительные технологии получения пищевого и медицинского пектинов в жидкой и порошкообразной форме;

- **определены** оптимальные параметры процесса получения пектиновых полисахаридов широкого спектра сырья в потоке реакционного раствора;

- **представлены** рекомендации к разработке технологий производства препаратов нового поколения – носителей лекарственных средств для терапии заболеваний различной этиологии, в том числе для оказания первой и

доврачебной помощи, в том числе в экстремальных климатических условиях.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- результаты получены на сертифицированном оборудовании с привлечением современных методов спектрофотометрического, кондуктометрического, титриметрического, вискозиметрического, комплексометрического анализа, газожидкостной хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и др.

- **теория** построена на основе фундаментальных законов физической химии и химии высокомолекулярных соединений, описывающих современные представления о структуре, строении и свойствах протопектина и продуктах его распада и согласующихся с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации и результатами других исследователей;

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в планировании научной работы, выполнении экспериментальных исследований и модельных расчетов, в проведении опытно-промышленных испытаний, углубленном анализе отечественной и зарубежной научной литературы, анализе и интерпретации экспериментальных данных, их систематизации, обработке и обобщении полученных результатов, написании и оформлении рукописи диссертации. Автор принимал непосредственное участие в подготовке публикаций. Анализ результатов и формулировка выводов проводились совместно с научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания о неясности типа связей, которые претерпевают разрыв в процессе распада протопектина; о причине совпадения значения характеристической вязкости исходных полимеров со значением аналогичного параметра полимеров после фракционирования, а также о влиянии сырьевого источника на выход и физико-химические параметры пектиновых полисахаридов.

Соискатель Слободова Д.А. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию, что:

1. В процессе распада протопектина при его гидролиз-экстракции происходит разрыв водородных связей, а также связей продуктов распада протопектина с растительной клеточной стенкой, образованных ионами кальция.

2. Высокое совпадение характеристической вязкости исходных и прошедших фракционирование полимеров доказывает, что фракционирование прошло успешно и что продукт разделился по молекулярной массе.

3. Вид сырья является лимитирующим фактором, влияющим на выход, содержание галактуроновой кислоты, степень ее этерификации, а также на моносахаридный состав пектиновых полисахаридов. Но проведенные исследования, которые легли в основу технологий получения пектина, позволяют получать целевые продукты с максимально возможным высоким выходом и заданными физико-химическими параметрами и свойствами.

Диссертация соответствует критериям Положения «О порядке присуждения ученых степеней» № 842 от 24.09.2013 г. в текущей редакции. На

заседании 04 апреля 2024 года диссертационный совет 24.2.411.02 принял решение **присудить** Слободовой Д.А. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия за решение научной задачи по получению функциональных пектиновых полисахаридов в процессе распада протопектина широкого спектра сырья в потоке реакционного раствора, установлению влияния факторов гидролиз-экстракции на физико-химические параметры целевых продуктов, установлению взаимосвязи структуры и свойств микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов, а также за новые научно-обоснованные технологические решения получения пищевого и медицинского пектинов в жидкой и порошкообразной форме.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек (из них 7 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки)), участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 13, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Орлов
Юрий Дмитриевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Барабанова
Екатерина Владимировна

04.04.2024 г.