В диссертационный совет 02.6.013.95
при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки
Институте общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Киселя Алексея Владимировича **«Новые методы разделения близкокипящих смесей перфторированных циклоалканов»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Диссертационная работа А.В. Киселя посвящена разработке ресурсосберегающего метода разделения промышленных смесей близкокипящих перфторированных циклоалканов, основанного на комбинированном использовании гетероазеотропной ректификации и кристаллизации.

Основными задачами создания новых технологических процессов в химической технологии являются повышение эффективности разделения, увеличение выхода целевых продуктов, снижение энергозатрат и минимизация отходов. Одним из перспективных направлений решения этих задач является разработка комбинированных методов разделения, позволяющих преодолевать термодинамические ограничения традиционных процессов. В представленной работе автор предлагает использовать сочетание гетероазеотропной ректификации с различными разделяющими агентами и кристаллизационного разделения, что позволяет достигать высокой чистоты целевых продуктов при значительном увеличении выхода. В работе были поставлены и решены задачи получения физико-химической информации о фазовых равновесиях жидкость-пар и жидкость-твердое, а также исследования эффективности различных разделяющих агентов, что несомненно необходимо для разработки предлагаемого метода.

К научной новизне работы можно отнести:

– впервые разработанный комбинированный метод разделения промышленной смеси перфторированных циклоалканов, позволяющий выделять все основные компоненты с чистотой не менее 99,5% мас.;

– получены новые данные по фазовым равновесиям в бинарных и тройных системах перфторированных циклоалканов и предложены эффективные гетеро-азеотропообразующие агенты для интенсификации ректификационного разделения;

– впервые изучены особенности кристаллизационного разделения систем цис-перфтордекалин – транс-перфтордекалин и цис-перфтордекалин – перфтор(бутилциклогексан), предложен способ преодоления термодинамических ограничений, накладываемых наличием эвтектик.

Практическая значимость работы состоит в предложенной и апробированной на типовом оборудовании технологической схеме разделения, позволяющей получать перфтордекалин,

перфтор(бутилциклогексан) и перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) чистотой до 99,8% мас. с увеличением выхода продукта и сокращением количества отходов. Разработанный метод также впервые позволяет выделять цис- и транс-изомеры перфтордекалина (ПФД) для специфических применений.

Автореферат и опубликованные по теме диссертации работы позволяют оценить диссертацию как завершённое научно-квалификационное исследование, выполненное на высоком научном и методическом уровне. Полученные А.В. Киселем результаты не вызывают сомнения в достоверности. Выводы обоснованы и соответствуют полученным результатам.

К тексту автореферата возникло одно замечание, касающееся представления концентрации токсических примесей в исследуемых продуктах. В разделе «Актуальность» автор указывает, что «обработка полученного сырца различными методами позволяет удалять из него большую часть токсичных примесей, снижая их содержание до допустимого ($1 \cdot 10^{-5}$ мол. д.) для использования полученных фракций в медицинских целях». Хотелось бы знать, что автор называет «токсичными примесями»: фторид-ионы или токсичные недофторированные органические соединения. Если речь идет о недофторированных соединениях, относительно легко расщепляемых как при щелочной обработке, так и в биологических объектах, то при содержании в них даже не 18 атомов фтора (как в ПФД), а только 10 или 15, концентрация отщепленных фторид-ионов будет, как минимум, в 10 раз выше концентрации недофторированного органического соединения, то есть на недопустимо токсичном уровне 10^{-4} М. В российском ТУ № 95-1233-92 на 93% ПФД указано «Количество отщепляемого фторид-иона не более 5 мг/дм3». Подобным образом оценивается токсичность и в действующем российском патенте № 2544849 «Способ очистки перфтордекалина» с приоритетом от 09.01.2014 г.: «Одним из основных требований к продукту является то, что количество водородсодержащих примесей в пересчёте на фторид-ион не должно превышать $3 \cdot 10^{-5}$ мас. %.» Медицинская литература также ориентирует на концентрации фторид-иона: «Нормальная молярная концентрация ионов фтора в крови человека составляет примерно 0,29–1,52 мкмоль/л ..., в здоровых популяциях средние концентрации находятся в диапазоне 0,46–0,68 мкмоль/л». Мне кажется целесообразным облегчить восприятие результатов работы А.В. Киселя путем представления концентрации токсических примесей в соответствии с теми обозначениями, которые приняты химиками производителями ПФД и медицинскими пользователями.

Безусловно, это замечание является пожеланием и никоим образом не умаляет значимость и ценность работы. Более того, считаю остро необходимым выпуск методических рекомендаций и статьи методического характера, которые дали бы возможность использовать разработанные автором рецензируемой работы методические подходы по оценке вида и количества нетоксичных примесей перфторорганических соединений в заводских лабораториях и в отделах контроля качества медицинских изделий и лекарственных средств, содержащих ПФД. Это важно, поскольку современные нормативные требования по обороту лекарственных средств и мед. изделий требуют идентификации примесей и описания методов их выявления.

Как ясно, указанное замечание имеет сугубо рекомендательный характер и не дискредитируют высокий научный уровень работы.

Таким образом, диссертационная работа Киселя Алексея Владимировича «Новые методы разделения близкокипящих смесей перфторированных циклоалканов» по объёму, содержанию, научной и прикладной значимости отвечает критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в актуальной редакции) и пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г. (в актуальной редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Доктор медицинских наук,
профессор Маевский Е.И.

Маевский Евгений Ильич, доктор медицинских наук, профессор, заведующий лабораторией энергетики биологических систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук, разработчик ряда мед. изделий на основе ПФД и технологии производства препарата Перфторан на основе наноэмульсии перфторуглеродов.

Подпись Маевского Е.И. заверяю: зам. зав. ОДОУ Иванов (Баканова Г.Г.) 11.11.2025