

ОТЗЫВ

официального оппонента, Самарова Артемия Андреевича,
на диссертационную работу Ямщиковой Юлии Федоровны
«Влияние водородной связи на термодинамические свойства сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Гидроксикарбоновые кислоты получают из нефтяного и растительного сырья, но их выделение из ферментационной среды сложно и затратно. Перспективный метод очистки гидроксикарбоновых кислот из ферментационной среды включает стадию этерификации с последующим гидролизом до мономерной чистоты. Получаемые сложные эфиры не только являются ценными «зелёными» растворителями, но и сами могут служить мономерами для синтеза биоразлагаемых полимеров.

Термодинамические свойства сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, в частности способность их гидроксильных групп к образованию водородных связей, представляют значительный научный интерес, поскольку оказывают определяющее влияние на давления насыщенных паров, энтальпии испарения и другие термодинамические характеристики. Существующие методы прогнозирования не учитывают данного эффекта, что приводит к значительным погрешностям в расчётах. Работа Ямщиковой Ю.Ф., посвященная установлению закономерностей изменения термодинамических характеристик в гомологических рядах сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, является актуальной.

Научная новизна исследований и полученных результатов

В работе Ямщиковой Ю.Ф. получены следующие основные результаты, составляющие **научную новизну** диссертационной работы:

- установлено, что способность к образованию внутримолекулярной водородной связи не зависит от длины алкильного заместителя, что подтверждается линейным трендом $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T)$ в гомологических рядах;

- в жидкой фазе увеличение длины спиртового фрагмента снижает вклад водородных связей в энтальпию испарения, поскольку алкильный радикал экранирует гидроксильную группу, затрудняя образование межмолекулярных связей;

- анализ энергии активации вязкого течения и степени ассоциации подтверждает, что размер алкильного заместителя определяет способность к образованию межмолекулярных водородных связей и ассоциатов, что объясняет отклонения в $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ для первых членов гомологических рядов.

Практическая ценность работы заключается в полученных термодинамических характеристиках (давления паров, энтальпии испарения, вязкость, плотность, индексы удерживания), которые пополняют базы данных свойств сложных эфиров и применимы для их идентификации, а также для разработки

и масштабирования технологий выделения из возобновляемого сырья. Установленные корреляции этих свойств с длиной алкильного фрагмента сложного эфира и предложенная модификация QSPR-метода позволяют с хорошей точностью прогнозировать характеристики для других членов гомологических рядов.

Структура и общая характеристика диссертационной работы

Диссертация Ямщиковой Ю.Ф. изложена на 158 страницах и включает: введение, три главы, заключение, список использованной литературы, включающего 126 наименования. Материал диссертации изложен на 158 страницах, включает 48 таблиц и 41 рисунок.

Во *введении* автором обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель и задачи, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, представлены данные об апробации работы на научных конференциях. Указан личный вклад автора. Диссертант принимал непосредственное участие во всех проведенных экспериментальных исследованиях, в анализе и интерпретации результатов.

В *первой главе* автором проведен детальный и обширный литературный обзор по теме диссертации. Рассмотрены все имеющиеся данные по равновесным давлениям паров, $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$, индексам удерживания на неполярных НЖФ, плотностям жидкостей и динамическим вязкостям сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот. Определяется, что существующие методы прогнозирования энтальпии испарения при 298,2 К (аддитивные, QSPR) часто не учитывают влияние водородных связей, что приводит к погрешностям значений $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ данных соединений.

Приведено обоснование выбора объектов исследования. Сделаны выводы по результатам обзора литературных источников по теме диссертационной работы.

Во *второй главе* представлено описание синтеза сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, методология проведения экспериментов и расчетов термодинамических величин. В работе использовали следующие экспериментальные методы: газожидкостная хроматография (ГЖХ), масс-спектрометрия, метод транспирации (переноса), измерение плотности с помощью пикнометров и вязкости с использованием капиллярного вискозиметра. Теоретическая часть работы включает анализ зависимостей «структура-свойство» и использование методов прогнозирования термодинамических свойств. Эта глава дает полное представление об исследованиях, проведенных в диссертационной работе.

Третья глава посвящена систематическому анализу экспериментально полученных термодинамических и физико-химических свойств сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот. Исследование начинается с определения хроматографических параметров (индексов удерживания и энтальпий сорбции) и фундаментальных термодинамических характеристик фазовых переходов (давлений насыщенных паров, энтальпий и энтропий испарения).

Далее проводится углублённый анализ влияния молекулярной структуры, в частности длины алкильного фрагмента и способности к образованию

внутри- и межмолекулярных водородных связей, на энтальпии испарения в гомологических рядах гликолятов, лактатов и малатов. Отдельные разделы посвящены изучению плотности и вязкости (кинематической, динамической, энергии активации вязкого течения) в широком температурном диапазоне. В завершение главы представлена модификация QSPR-метода, позволяющая прогнозировать энтальпию испарения с учётом выявленных закономерностей.

В *заключении* сформулированы основные результаты и выводы, полученные при выполнении диссертационной работы.

Достоверность полученных в работе научных результатов и выводов обусловлена корректной методикой исследования, включающей обоснованную постановку задач, применение экспериментальных методов и тщательную верификацию данных путем сопоставления с известными литературными источниками. Достоверность и научная значимость работы подтверждены публикациями в авторитетных российских и международных рецензируемых журналах, таких как *Журнал физической химии*, *J. Chem. Eng. Data*.

Диссертационная работа прошла широкую **апробацию** – ее результаты обсуждались на международных и всероссийских конференциях в 2018–2024 гг.

Диссертация написана с соблюдением общепринятой (в данной области физической химии) терминологии, аккуратно оформлена. Материал изложен грамотно, последовательно и подробно структурирован, части диссертации логически связаны.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Диссертационная работа соответствует заявленной специальности 1.4.4. Физическая химия в области исследований: 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», п. 4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования». Отрасль наук: химические науки.

При общем благоприятном впечатлении о работе, есть несколько вопросов и **замечаний**:

1. Терминология требует унификации, например, «гидроксикислоты», «гидроксикарбоновые кислоты», «гидрокислоты».

2. Страница 21. При описании метода переноса автор пишет, что «на точность определения не влияет небольшое количество примесей». Следует дать пояснение, так как примеси всегда влияют на точность определения давления паров. Сложные эфиры гидроксикарбоновых кислот гигроскопичны. Насколько критично влияние следов воды на измеренные давления паров, энтальпии испарения и вязкости? Как контролировалось и учитывалось содержание влаги в образцах?

3. В Таблице 1.2 отсутствуют коэффициенты уравнения Антуана для изопропилового эфира молочной кислоты. В Таблице 2.1 отсутствуют ссылки на литературные источники экспериментальных данных. Аналогично в Таблице 2.4.

4. Чем обусловлен температурный интервал охлаждающей смеси (от -17 до -45°C) при измерении давления паров сложных эфиров гликолевой и яблочной кислот методом переноса?

5. В работе использована неполярная фаза DB-1 для определения термодинамических характеристик сорбции. Можно ли считать влияние специфических взаимодействий полностью исключенным для соединений, содержащих ОН-группу? Рассматривались ли альтернативные фазы для проверки воспроизводимости выводов?

6. В работе заявлена значимость результатов для технологий получения и очистки эфиров гидроксикарбоновых кислот. Какие именно инженерные расчеты (ректификация, экстракция, моделирование фазового равновесия) могут быть непосредственно улучшены на основе полученных данных?

7. В уравнении (1.1) предполагается, что вклад внутримолекулярной водородной связи в газовой фазе вычитается из общей энтальпии испарения. Насколько универсален и корректен такой подход для соединений с несколькими конформационно подвижными фрагментами?

8. В работе предполагается, что в газовой фазе реализуется преимущественно внутримолекулярная водородная связь. Рассматривалась ли возможность образования димеров или ассоциатов в паре? И как это могло повлиять на интерпретацию значений энтальпии испарения?

9. Раздел 3.8. Утверждение автора «По известному значению внутримолекулярной водородной связи между водородом гидроксильной группы и кислородом карбонильной группы для метилгликолята (11 кДж/моль) можно оценить энергию межмолекулярной связи для алкилгликолятов» является преждевременным. Исследуемые соединения за счет повышенной гибкости и наличия полярных функциональных групп представляют в газовой фазе смесь конформеров. Без дополнительной проверки, например, квантово-химическими методами, невозможно установить, во-первых, наличие водородной связи у самого стабильного конформера, а во-вторых, распределение конформеров. В ряду α,ω -алкандиолов в газовой фазе, начиная с 1,4-бутандиола, преобладает конформер линейного строения, не формирующий внутримолекулярную водородную связь. Было бы полезно дополнить обсуждение водородных связей результатами квантово-химических расчетов (DFT), хотя бы для модельных соединений (метил- и этиллактат), чтобы усилить интерпретацию экспериментальных данных.

10. Страница 112. Выражение «Во всех конформерах имеется внутримолекулярная водородная связь $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, у конформера MA-C1 она наименьшая по длине ($2,08\text{\AA}$), что делает этот конформер наиболее стабильным» является некорректным, так как наиболее стабильный конформер характеризуется минимальной энергией Гиббса.

11. Предложенная модификация QSPR-метода улучшает расчет энтальпии испарения. Какова область применимости этой модификации? Возможна ли ее экстраполяция на другие классы соединений с водородной связью (например, аминспирты, диолы)? Проверялась ли устойчивость модели при исключении отдельных соединений из обучающей выборки? Для метода QSPR целесообразно более явно обозначить границы применимости предложенной модификации и ограничения при экстраполяции на другие классы соединений.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают научной значимости рассматриваемой диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Ямщиковой Юлии Федоровны «Влияние водородной связи на термодинамические свойства сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития такой отрасли знаний, как физическая химия. Основное содержание работы отражено в 4 статьях, опубликованных в журналах из перечня ВАК РФ, а также в 9 тезисах докладов на конференциях международного и всероссийского уровней.

С точки зрения актуальности, научной новизны и практической значимости, объема и качества проведенных исследований, уровня обсуждения и сделанных выводов диссертация Ямщиковой Ю.Ф. в полной мере удовлетворяет требованиям, установленным п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 г. № 842., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **достоин присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Доцент кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии Санкт-Петербургского государственного университета

Кандидат химических наук по специальности

02.00.04 – физическая химия,

г. Санкт-Петербург, 198504, Университетский просп., д. 26. Института химии Санкт-Петербургского государственного университета

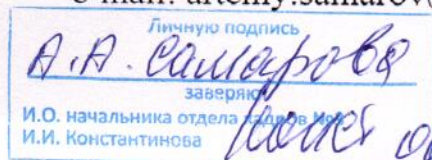
Тел. 89818451711

e-mail: artemy.samarov@spbu.ru



Ямщиков

А. А. Самаров



06.02.2026