

Уд. № 5/к
12.02 2026г.

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
Федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»


_____ М.Ю. Грязнов
05.02 _____ 2026 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
на диссертационную работу **Ямщиковой Юлии Федоровны**
«Влияние водородной связи на термодинамические свойства сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот»,
представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Ямщиковой Ю.Ф. посвящена установлению закономерностей изменения термодинамических характеристик в гомологических рядах сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, обусловленных меж- и внутримолекулярными водородными связями. Работа представляет собой фундаментальное исследование термодинамических свойств сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот и спиртов С1–С8. Совместное использование надежных экспериментальных данных и теоретической модели их обработки позволило диссертанту сделать ряд важных выводов и обобщений.

Актуальность темы диссертации. Водородные связи и их влияние на свойства веществ – один из ключевых объектов изучения в физической химии. Интерес к водородной связи обуславливается перспективами более эффективного управления процессами, в которых происходит образование и разрыв подобных связей. Несмотря на значительное количество исследований

влияния водородной связи на термодинамические свойства разных классов органических соединений, в настоящее время еще остаются неизученные, но востребованные соединения. В условиях роста интереса к возобновляемому сырью и расширения перечня продуктов, получаемых из природных источников, объектами исследования становятся органические соединения с небольшим набором изученных свойств. К таким соединениям можно отнести гидроксикарбоновые кислоты и их сложные эфиры. В последние годы наблюдается всплеск интереса к данным соединениям в связи с возможностью их использования для получения биоразлагаемых полимеров и «зеленых» растворителей. Объектами исследования являются сложные эфиры гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот. В связи с промышленным интересом к изучаемым соединениям актуальность работы очевидна.

Научная новизна достигнутых результатов и их достоверность не вызывает сомнений. В частности, автором диссертации установлено отсутствие влияния длины алкильного фрагмента на способность к внутримолекулярным водородным связям в газовой фазе в гомологических рядах сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот. Выявлено снижение вклада энергии межмолекулярных водородных связей в энтальпию испарения при удлинении алкильного заместителя в жидкой фазе за счет частичного или полного экранирования гидроксильной группы. В основе сделанных выводов лежит анализ изменения термодинамических свойств от структуры соединений, что позволяет оценить энергетический вклад межмолекулярных водородных связей. Полученные результаты дают новые возможности для развития методов прогнозирования энтальпии испарения сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот.

Практическая значимость работы заключается в определении индексов удерживания изученных соединений, которые могут быть использованы для идентификации сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот в многокомпонентных смесях. Данные по давлениям насыщенных паров, энтальпиям испарения, температурным зависимостям плотностей и вязкостей востребованы при разработке технологий получения сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот из возобновляемого сырья. Значения давлений насыщенных паров и энтальпий испарения исследованных соединений могут быть включены в международную базу данных Термодинамического исследовательского центра Национального института стандартов и технологий (NIST / TRC) США.

Достоверность полученных результатов обусловлена надежностью экспериментальных методов исследования с использованием современного оборудования, тщательностью выполненных экспериментов,

воспроизводимостью экспериментальных результатов, взаимной согласованностью полученных данных и их корректной математической обработкой. Обсуждение полученных результатов выполнено с использованием классических подходов, применяемых при анализе хроматографических и p - T -данных, что свидетельствует о высоком методическом уровне проведенного научного исследования.

Диссертационная работа Ямщиковой Ю.Ф. изложена на 158 страницах, включает введение, три главы, заключение, список использованной литературы (126 наименований), 48 таблиц и 41 рисунок. Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора. Первая глава содержит детальный литературный обзор по термодинамическим свойствам сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот; систематизированы данные по индексам удерживания, давлениям насыщенных паров, энтальпиям и энтропиям испарения, плотностям, кинематическим и динамическим вязкостям; рассмотрены существующие методы прогнозирования энтальпии испарения и плотности органических соединений; обоснован выбор объектов исследования. Вторая глава содержит описание синтеза соединений, анализа и подтверждения их строения; приведены подробные методики определения индексов удерживания и характеристик сорбции, давления насыщенных паров, энтальпии и энтропии испарения, плотности и кинематической вязкости. Описаны приборы, установки, квалификация использованных реактивов, а также алгоритм оценки погрешностей измерений и расчетных величин. В третьей главе приводятся анализ хроматографических и термодинамических свойств в гомологических рядах сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот и оценка влияния водородных связей в газовой и жидкой фазах, а также экспериментальные результаты. Анализ энтальпий сорбции позволяет судить об образовании водородной связи в газовой фазе вне зависимости от длины алкильного заместителя. Проводится анализ энтальпий испарения не только эфиров гидроксикарбоновых кислот, но и других классов органических соединений, что позволяет оценить энергию водородной связи в жидкой фазе и ее изменение в гомологическом ряду. Изучено влияние длины алкильной цепи и водородных связей на плотность и вязкость в гомологических рядах сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот. При анализе плотностей и вязкостей привлечено значительное количество литературных данных других классов органических соединений. Анализ энергии активации вязкого течения позволил оценить степень ассоциации молекул в гомологических рядах сложных эфиров

гидроксикарбоновых кислот и подтвердить предположение об экранировании алкильным заместителем гидроксильной группы, что препятствует образованию водородной связи в жидкой фазе. На основании полученных выводов был модифицирован QSPR-метода для прогнозирования энтальпий испарения. В заключении сформулированы ключевые результаты и выводы, адекватно отражающие суть работы.

Результаты диссертационной работы Ямшиковой Ю.Ф. могут быть предназначены для НИИ и предприятий, связанных с получением, переработкой и применением сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, а также для оптимизации химических производств молочной, гликолевой и яблочной кислот и их эфиров; рекомендованы к использованию в научных и образовательных организациях, где проводятся исследования в области химической термодинамики и физической химии сложных эфиров: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Томский государственный университет, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Казанский федеральный университет и др.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Работа соответствует паспорту 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.

По тексту диссертации имеются следующие **вопросы и замечания:**

1. Как влияет степень ассоциации на значения энтальпии испарения? Проводилась ли корреляция между энергией межмолекулярных водородных связей и степенью ассоциации сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот в жидкой фазе?

2. Поскольку наличие влаги влияет на структуру образующихся ассоциатов и, как следствие, вносит вклад в значения энергии водородных связей, осуществлялся ли контроль содержания воды в исследуемых образцах?

3. Насколько важны индексы удерживания в научных и прикладных исследованиях? Почему была выбрана неполярная неподвижная фаза? Учитывалось ли влияние материала колонки?

4. Как рассчитывали значения дескрипторов в QSPR-методе? Чем обоснован выбор QSPR-метода для модификации? Была ли оценена прогностическая способность модифицированного метода для других соединений?

5. Пересчет значений энтальпии испарения изученных соединений от средней температуры эксперимента к 298.15 К был выполнен на основании данных об их теплоемкостях в газовой и жидкой фазах, полученных с использованием метода вклада групп. Как диссертант оценивает погрешность данного метода при определении термодинамических величин сложных эфиров?

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

Диссертация Ямщиковой Ю.Ф. «Влияние водородной связи на термодинамические свойства сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот» является завершенным научным исследованием, в котором решается актуальная задача физической химии. 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.

Диссертационное исследование Ямщиковой Юлии Федоровны «Влияние водородной связи на термодинамические свойства сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится большой объем новых экспериментальных данных и результатов, решается актуальная задача физической химии. Работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, **Ямщикова Юлия Федоровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.**

Диссертационная работа Ямщиковой Юлии Федоровны «Влияние водородной связи на термодинамические свойства сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот» была представлена на объединенном семинаре кафедры физической химии химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского 29 января 2026 г.

Отзыв был утвержден на заседании кафедры физической химии химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского 29 января 2026 г. (протокол № 4 от 29 января 2026 г.). Отзыв составили: кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), доцент, доцент кафедры физической химии химического факультета **Сологубов Семен Сергеевич**

Адрес: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)
Телефон: +7 (831) 462-32-20
E-mail: sologubov@chem.unn.ru

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник управления кадров
ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Т.А. Лапоног



Сологубов Семен Сергеевич

05.02 2026 г.

доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор, ведущий научный сотрудник Отдела химии органических и высокомолекулярных соединений НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского **Смирнова Наталья Николаевна**.

Адрес: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)
Телефон: +7 (831) 462-32-20
E-mail: smirnova@ichem.unn.ru

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник управления кадров
ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Т.А. Лапоног



Смирнова Наталья Николаевна

05.02 2026 г.

С отзывом ознакомлена

12.02.26г.

Сологубов Семен Сергеевич