

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.377.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 3 марта 2026 г. № 1

о присуждении Ямщиковой Юлии Федоровне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Влияние водородной связи на термодинамические свойства сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 23.12.2025 г. (протокол заседания № 14) диссертационным советом 24.2.377.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Ямщикова Юлия Федоровна, 19 ноября 1997 года рождения, в 2021 году с отличием окончила магистратуру по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология», профиль «Интенсификация процессов нефтепереработки и нефтехимии» в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет». С 2021 по 2025 годы обучалась в очной аспирантуре ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по направлению подготовки 18.06.01 Химическая технология. С 01.03.2024 г. зачислена в качестве лица, прикрепленного для сдачи кандидатских экзаменов без освоения программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки). Справка о сдаче кандидатских экзаменов № Сп-02.03/602 выдана 08.07.2024 г. федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Самарский государственный

технический университет».

С 2019 по 2024 гг. работала в должности инженера кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза». С 2024 года и по настоящее время работает в должности старшего преподавателя кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена на кафедре «Технология органического и нефтехимического синтеза» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Научный руководитель – Портнова Светлана Валериевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Официальные оппоненты: **Блохин Андрей Викторович**, д.х.н., профессор, проректор по научной работе Белорусского государственного университета, г. Минск, Беларусь; **Самаров Артемий Андреевич**, к.х.н., доцент кафедры «Химической термодинамики и кинетики» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург, дали **положительные отзывы на диссертацию**.

Ведущая организация – **федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»**, в своем положительном отзыве, составленным д.х.н., профессором, ведущим научным сотрудником Отдела химии органических и высокомолекулярных соединений НИИ химии ННГУ Смирновой Натальей Николаевной, и к.х.н., доцентом, доцентом кафедры физической химии химического факультета Сологубовым Семеном Сергеевичем и утвержденном проректором по науке и инновациям, к.ф.-м.н. Грязновым Михаилом Юрьевичем, указали, что диссертационная работа представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком уровне, в которой содержится решение поставленных актуальных задач, направленных на

изучение взаимосвязей структуры и термодинамических свойств гомологических сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, обусловленных меж- и внутримолекулярными водородными взаимодействиями.

Соискатель имеет 23 опубликованных работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 13 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах. Суммарный объем опубликованного материала – 9.09 печатных листа, из них 4.19 печатных листа – **личный вклад** автора.

Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

1. Ямщикова, Ю. Ф. Давления насыщенных паров и энтальпии испарения сложных эфиров яблочной кислоты / Ю. Ф. Ямщикова, С. В. Портнова, Е. Л. Красных // Журнал физической химии. – 2025. – Т. 99, № 1. – С. 23–31.

2. Portnova, S. V. Density and Viscosity of Glycolic, Lactic, and Malic Acid Esters / S. V. Portnova, N. S. Kuzmina, Yu. F. Yamshchikova, E. L. Krasnykh // J. Chem. Eng. Data. – 2022. – V. 67, № 9. – P. 2323–2332. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00267>

3. Portnova, S. V. Vapor pressure, vaporization enthalpies, critical parameters, and heat capacities of alkyl glycolates / S. V. Portnova, Y. F. Yamshchikova, E. L. Krasnykh, E. D. Nikitin, A. P. Popov, M. Z. Faizullin // J. Chem. Eng. Data. – 2020. – V. 65, № 5. – P. 2566–2577. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01195>

На диссертацию и автореферат поступило 9 положительных отзывов:

1. Отзыв ведущей организации. 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. 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

2. Отзыв официального оппонента, д.х.н., профессора Блохина А.В.

Замечания: 1. В тексте на стр. 23 и в таблице 1.3 неверно указана размерность разности молярных теплоемкостей. Коэффициенты a и b уравнения (1.9) также имеют размерности, их следовало указать в таблице 1.3. 2. Непонятно, какие именно рекомендованные значения энтальпии испарения для сложных эфиров молочной кислоты приведены в таблице 1.4 (средние, усредненные или средневзвешенные). 3. Использование термина «теплоемкость перехода жидкость – пар» (стр. 29 и далее по тексту) считаю некорректным. Правильным будет «изменение теплоемкости при переходе жидкость – пар». (Изначально понятие теплоемкости относится к веществу в определенном фазовом состоянии или к системе в целом, но не к процессу перехода вещества из одного фазового состояния в другое). 4. Из текста на стр. 35 непонятно, с какой целью «Помимо плотностей и вязкостей для сложных эфиров гидроксикислот были рассмотрены данные по линейным алканам, сложным эфирам алифатических монокарбоновых кислот и диолам». (Необходимость этих данных в литературном обзоре?) 5. В тексте на стр. 48 и таблице 2.2 следовало указать, что понимается под термином «чистота» соединения. 6. В тексте на стр. 55 не приведена формула для расчета энтальпии сорбции «через удельный удерживаемый объем». 7. В тексте на стр. 60 приведено: «В общем случае зависимость имеет S-образный вид». Что имеется в виду (на примере рисунков 2.7 и 2.8)? 8. В разделе «Расчет энтальпии и энтропии испарения» не приведена формула для пересчета энтропии испарения при давлении насыщенного пара к стандартной энтропии испарения (величины которых потом анализируются). Почему нужно было использовать уравнение (2.42) для расчета энтропии испарения при 298.2 К вместо простой формулы «энтальпия испарения, деленная на температуру испарения»? 9. Следует проверить расчеты на стр. 78. Представляется, что в формуле (2.83) одновременно в расчетах используются относительные и абсолютные погрешности. Формулы (2.78) и (2.82) идентичны, но конечный ответ записан с разным количеством значащих цифр, почему? 10. На рисунках 3.1 и 3.2 для наглядности отклонений следовало продолжить линейные зависимости (пунктирной линией) до $n_C = 1$ и $n_C = 2$ соответственно. 11. В разделах 3.1 и 3.2 в явном виде не обоснован выбор в качестве температур для сравнительного анализа значений

393,2 К и 503,2 К. 12. В отличие от заявленного соискателем, в таблице 3.2 многие величины (энтальпии сорбции) близки, но не «согласуются в пределах погрешности». Например, для этилгликолята нижний предел первого значения 37,8, а верхний предел второго значения 37,6. 13. Из данных таблицы 3.5 следует, что данные по давлению пара, полученные методом транспирации, не просто согласуются (в пределах 7 %), а систематически завышены (в среднем на 7 %) по сравнению с давлениями паров, полученных из ГЖХ экспериментов. Возможно, при обработке данных ГЖХ не учитывается влияние дополнительного фактора? 14. В таблице 3.7 (стр. 100) следовало привести погрешности (неопределенности) избыточных энтальпий смещения, полученных разными методами. То же самое замечание относится к величинам энергий межмолекулярной водородной связи, приведенных в таблице 3.9. 15. На рисунке 3.18 (стр. 118-119) следовало добавить линейные зависимости для наглядности.

3. Отзыв официального оппонента, к.х.н. Самарова А.А. Замечания: 1. Терминология требует унификации. 2. 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 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. Было бы полезно дополнить обсуждения водородных связей результатами квантово-химических расчетов (DFT), хотя бы модельных соединений (метил- и этиллактат), чтобы усилить интерпретацию экспериментальных данных. 10. Страница 112. Выражение «Во всех конформерах имеется внутримолекулярная водородная связь O—H···O, у конформера MA-C1 она наименьшая по длине (2,08Å), 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.

4. Отзыв к.х.н. Пырзу Д.Ф. (ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», г. Иваново). Замечания: 1. Из автореферата не ясно, варьировался ли состав неподвижной фазы в условиях ГЖХ эксперимента. 2. Зависимость энтропии испарения от числа атомов углерода в алкильном радикале для эфиров гликолевой кислоты меняется немонотонно ($1 < nC < 6$), в то время как для эфиров яблочной кислоты эта зависимость монотонно возрастает. Чем это обусловлено? Стоит ли здесь ожидать немонотонного изменения величины $\Delta_{исп} S^0_{298}$ в ряду C₁-C₈? 3. В работе изучены эфиры гликолевой и молочной кислот для всего ряда спиртов C₁-C₈, в то время как для яблочной и винной кислот изученными являются эфиры со спиртами C₂-C₈ и C₂-C₁₀ с четным числом атомов углерода соответственно. Чем это вызвано? 4. Автор работы проводит оценку энергии межмолекулярной водородной связи и указывает на наличие ассоциатов эфиров гидроксикарбоновых кислот. В автореферате не приводится возможное строение такого ассоциата. Идет ли речь о водородносвязанном димере, где атом водорода гидроксигруппы одной молекулы взаимодействует карбонильным кислородом другой молекулы? Каково возможное строение ассоциата с тремя молекулами эфира?

5. Отзыв д.т.н. Фролковой А.В. (ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», г. Москва). Замечания: 1. Следовало конкретизировать

для каких сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот можно рассчитать энтальпию испарения при 298,2 К с помощью предложенной модификации. 2. Установлено влияние количества межмолекулярных водородных связей в жидкой фазе на значение энтальпии испарения при 298,2 К, плотности и динамической вязкости. В какой степени это окажет влияние на параметры технологического процесса получения эфира?

6. Отзыв к.х.н. Гарист И.В. (Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, г. Могилев, Беларусь). Без замечаний.

7. Отзыв д.х.н. Долуда В.Ю. (ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь). Замечания: 1. Следовало привести в тексте автореферата экспериментальные данные по энтальпии сорбции, температурным зависимостям плотности и вязкости. 2. Оценивали ли прогностическую способность модифицированного метода прогнозирования энтальпии испарения для других классов органических соединений? 3. Следовало привести погрешности избыточных энтальпий смешения, полученных разными методами (таблица 2), и величин энергий межмолекулярной водородной связи (таблицы 3 и 4).

8. Отзыв д.ф.-м.н Никитина Е.Д. (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург). Без замечаний.

9. Отзыв д.х.н. профессора Булановой А.В. (ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»). Без замечаний.

10. Отзыв к.х.н. доцента Дружининой А.И. (ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва). Замечания: 1. Следовало привести погрешности избыточных энтальпий смешения, полученных разными методами, и энергий межмолекулярной водородной связи. 2. Изменения теплоемкостей изучаемых соединений в газовой и жидкой фазах, используемых при расчете энтальпии испарения (298,2 К), были спрогнозированы QSPR-методом, основанным на модифицированных индексах Рандича. Какова погрешность такого расчета? Проводилось ли сравнение полученных величин с экспериментальными результатами? 3. Проводилось ли сопоставление полученных энергий межмолекулярных водородных связей в жидкой фазе с результатами калориметрических или спектральных исследований?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в области физической химии и термодинамики, обосновывался их публикационной активностью и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **показано** влияние внутримолекулярной водородной связи на изменение $\Delta_{\text{сорб}}H^\circ(T)$ в гомологических рядах сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, где линейный тренд свидетельствует об отсутствии влияния длины спиртового фрагмента на ее образование в газовой фазе; **выявлена** тенденция снижения вклада энергии водородных связей в $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ при увеличении длины спиртового фрагмента, определяемая степенью экранирования гидроксильной группы алкильным заместителем; **подтверждено** влияние длины спиртового фрагмента на межмолекулярные водородные связи и ассоциаты в жидкой фазе по энергии активации вязкого течения и степени ассоциации, объясняющее отклонения $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$ для первых представителей рядов эфиров гликолевой, молочной и яблочной кислот.

Теоретическая значимость работы заключается в полученных данных (давления насыщенных паров, $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298,2)$, характеристики сорбции, логарифмические индексы удерживания, плотности и вязкости) пополняют базы данных по свойствам сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот; выявленные зависимости от числа атомов углерода в спиртовом фрагменте и предложенная модификация QSPR-метода обеспечивают точный расчет этих характеристик для других представителей гомологических рядов и сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики определяется тем, что возможна идентификация сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот в многокомпонентных смесях с помощью индексов удерживания. Данные по давлениям паров, энтальпиям испарения, плотностям и вязкостям востребованы для технологий синтеза сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот из возобновляемого сырья.

Результаты работы могут быть использованы в проведении научных исследований в ННГУ им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), КФУ (г. Казань),

КНИТУ им. А.Н. Туполева (г. Казань), Институте химии СПбГУ (г. Санкт-Петербург), ИНХС им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (г. Москва), СФУ им. М.Ф. Решетнёва (г. Красноярск), ТГУ (г. Томск) и в других научно-образовательных центрах страны, предприятиях, связанных с исследованиями, получением, переработкой и применением сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, а также для включения в справочники термодинамических констант и широкого использования в учебных пособиях по физической химии.

Достоверность полученных результатов обусловлена надежностью результатов, полученных современным оборудованием, воспроизводимостью данных, их согласованностью и корректной математической обработкой; обсуждение проведено с использованием классических методов анализа хроматографических и рТ-данных, что подтверждает высокий методический уровень исследования.

Личный вклад соискателя заключался в выборе методов исследования и проведении всех экспериментов. Автор принимал участие в формулировке задач, интерпретации результатов исследования, а также в подготовке публикаций.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: существенных замечаний высказано не было. Соискатель Ямщикова Ю.Ф. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы, привела собственную аргументацию, а также согласилась с рядом замечаний.

На заседании 03.03.2026 г. диссертационный совет принял решение присудить Ямщиковой Ю.Ф. ученую степень кандидата химических наук за вклад в развитие термодинамических аспектов фазовых переходов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 19, против – 0.

Председатель
диссертационного совета



Ученый секретарь
диссертационного совета
3 марта 2026 г.

Климочкин Юрий Николаевич

Ивлева Елена Александровна