

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертационную работу
Козиной Нины Дмитриевны
«ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МИКТОЛУЧЕВЫЕ
ПОЛИАЛКИЛЕНИМИНЫ»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения**

Диссертационная работа Нины Дмитриевны посвящена разработке новых звездообразных термочувствительных миктолучевых полимеров. В работе реализованы идеи автора использования модифицированной каликсареновой платформы в качестве обрывателя живой катионной полимеризации полиалкилоксазолинов и полигидроксиоксазинов. Химический дизайн полимеров с миктолучевой структурой направлен на получение фундаментального знания в области термочувствительных полимеров, а именно зависимости температуры помутнения от химической структуры полимера, а также применения этого знания для решения важных и необходимых для Российской Федерации задач. Автор не только предлагает потенциальное использование полученных соединений для реальных применений, но и в рамках диссертационного исследования тестирует их в лабораторных условиях. Проведенный эксперимент подтверждает возможности использования этих полимерных соединений для очистки песка от примесей нефтепродуктов, их регенерацию для повторного применения, что, безусловно, определяет **актуальность и практическую значимость работы.**

В дизайне химических структур Нина Дмитриевна продемонстрировала весомые знания в различных способах получения полимеров, а также в области органического синтеза для получения макромономеров, что определяет квалификацию автора. Для подтверждения структуры и основных выводов автор уверенно владеет методами ЯМР и УФ спектроскопии, гелепроникающей хроматографии и методами светорассеяния. Совокупность

предложенных методов представляют выводы, сделанные автором работы, научно обоснованными.

Структура диссертационной работы содержит необходимые разделы. Во введении указана актуальность и практическая значимость этой работы, обоснована необходимость и важность изложенных далее экспериментов.

Литературный обзор содержит в себе экспериментальные результаты по синтезу миктолучевых полимеров и позволяет читателю погрузиться в современные достижения в этой области. В литературном обзоре подробно описаны примеры синтеза таких соединений через прививку на, прививку через и прививку от, а также модифицированные подходы, включающие комбинацию этих методов. Проведен критический анализ предложенных стратегий синтезов таких полимеров, выявлены их сильные и слабые стороны. Отдельное внимание уделено использованию полиалкилоксазолинов в дизайне миктолучевых полимеров. Хотелось бы в литературном обзоре увидеть области применения полученных соединений, но автор уместно переместил их в обсуждение результатов для логичного повествования своих идей.

Экспериментальная часть позволяет узнать тонкости приведенных синтетических методик, методов исследования целевых веществ, а также способ выделения и очистки.

Сильной стороной обсуждения результатов диссертационной работы является использование автором большого количества ЯМР спектров в тексте работы, что позволяет неотрывно от прочтения убедиться в правильности полученных автором структур. На мой взгляд, очень красивой находкой автора является корреляция между величиной температуры помутнения и параметром гидрофобности, определенным для синтезированных объектов, а также, видимо, литературными данными.

В ходе прочтения работы у меня появились некоторые замечания к автору, которые носят дискуссионный характер и никак не влияют на положительную оценку выполненного исследования:

1. При модификации каликсаренов, что по верхнему, что по нижнему ободу автор использует полимерные лучи в диапазоне молекулярной массы 1000-2000 а.е.м. Чем вызван интерес автора именно к этой молекулярной массе модификаторов каликсаренов?
2. Все ^1H ЯМР спектры в работе приведены без значения интегральной интенсивности сигналов, для подтверждения структуры соединений автор использует лишь значение химического сдвига и иногда качественное уширение сигнала. Почему нельзя было привести интегральную интенсивность сигналов и обсудить это в тексте работы?
3. Для доказательства полноты прохождения прививки автор применяет подход, включающий в себя простую операцию деления молекулярной массы объекта после прививки на молекулярную массу привитых лучей, причем использует значения молекулярной массы, определенные разными методами. Есть ли у автора спектральные доказательства полноты присоединения лучей к полифункциональному обрывателю живых цепей? Кажется, что их можно получить, например, из данных о концентрации навески полимера и записанных УФ спектров, которые автор только качественно использовал для доказательства сохранения каликсаренового ядра в выделенной полимерной структуре.
4. В работе была проделана значительная синтетическая часть для получения открытоцепных аналогов миктолучевых полимеров - альтернантных щеток, однако, свойства этих объектов, на мой взгляд, исследованы недостаточно, для сравнения с основными объектами исследования. Автор только определил температуру фазового перехода и подтвердил, что она на десяток градусов ниже, чем у аналогичных миктолучевых полимеров. Почему с этими объектами не были проведены исследования по связыванию с куркумином и по экстракции нефти из песка?
5. В тексте работы присутствуют как графические опечатки, например, структура сополимера на рисунке 3.27 - неверно указано

повторяющееся звено, так и имеются опечатки орфографические. Также есть, скорее разнородные выражения, для одних и тех же объектов (например, звездообразные полипептоиды стр. 122), жаргонизмы («исправленного поглощения» стр. 119 и т.д.). Список сокращений, приведенный на странице 2 не включает всех сокращений, используемых в работе. Зачастую в тексте встречаются понятные, но не единообразные сокращения для одних и тех же объектов. Например, таблица 3.9 рисунок 3.29 (они же и в автореферате) для обычных линейных полиалкилоксазолинов (видимо прививаемых лучей) EtOx, iPrOx и nPrOx на рисунке используются сокращения Et, iPr и nPr. Также на этом рисунке приведены данные не для всех объектов исследования, а только для некоторых, однако, добавлены данные без соответствующих ссылок на объекты, которые в диссертационной работе отсутствуют: например, градиентный сополимер Et-grad-iPr и третбутил каликс-4 арен, модифицированный лучами с молекулярной массой 6000 а.е.м.

6. Предложенный автором метод очистки песка от нефтепродуктов кажется перспективным, однако, смущает, что автор не расширил таблицу 3.11 на коммерчески доступные ПАВ, обладающие НКТР и способные к выделению в отдельную фазу при нагревании. Как поведут себя, например, плуроники в этом эксперименте? Судя по данным таблицы лучший результат по извлечению нефти из песка проявляет полиизопропилоксазолин (i-PrOx, наименьшее остаточное содержание углерода, по данным автора). Также у этого вещества довольно низкая температура помутнения (35-40 °С, данные рисунка 3.29), что, наверное, большой плюс для подобного применения в очистке воды?
7. Рисунок 3.38 (2) в работе напоминает черный квадрат, что автор хотел продемонстрировать этим изображением? На нем отсутствуют детектируемые объекты.

8. В тексте автореферата отсутствуют данные по связыванию катионов европия с миктолучевым полимером на основе «треугольного амина», но в тексте диссертации он есть, как присутствует и в выводах. Хочется спросить автора о правомерности рисунка 3.32: комплекс Eu^{+3} нарисован в полости «треугольного амина». Сравнивал ли автор Ван-дер-Ваальсовы радиусы участников такого взаимодействия по типу гость-хозяин?

Повторюсь, что, несмотря на мои вопросы, диссертация написана понятным языком и после прочтения оставляет впечатление хорошей научной работы. Материалы диссертации изложены в 14 статьях, что, безусловно, говорит о квалификации автора.

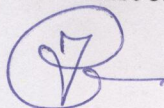
Считаю, что Диссертационная работа *Козиной Нины Дмитриевны* «Звездообразные термочувствительные миктолучевые полиалкиленимины» полностью соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а её автор, Козина Нина Дмитриевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доцент кафедры «Химия высокомолекулярных соединений»,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Институт химии.

Кандидат химических наук (02.00.06. - высокомолекулярные соединения)

ФЕТИН Петр Александрович



Дата 13.03.2026

(Адрес места работы)
198504, Санкт-Петербург г. Петергоф, Университетский пр., д.26,
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии Тел.:
+79214085981 ; e-mail: p.fetin@spbu.ru

Личную подпись
И.О. начальника отдела кадров
И.И. Константинова



P.A. Fetin
заверяю
Козина 13.03.2026

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей