

*На правах рукописи*



**Усманова Гульсум Салаватовна**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ПОЛИИНДОЛА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ И ПОТЕНЦИАЛ ВОЗМОЖНОСТЕЙ  
ПРИМЕНЕНИЯ**

1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Уфа – 2026

Работа выполнена на кафедре физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и в Уфимском институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН), в лаборатории органических функциональных материалов

**Научный руководитель:** **Мустафин Ахат Газизьянович**  
доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией органических функциональных материалов Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

**Официальные оппоненты:** **Борисов Иван Михайлович**  
доктор химических наук, профессор кафедры физической и органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

**Фролова Любовь Анатольевна**  
кандидат химических наук, и.о. заведующего лабораторией молекулярной и гибридной электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «**Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина**» (г. Екатеринбург)

Защита диссертационной работы состоится «01» июля 2026 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 69 (УФИХ УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetiuh@xmail.ru.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141.

С текстом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ufaras.ru) по адресу:

[http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2026/04/UsmanovaGS\\_Dissertaciya.pdf](http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2026/04/UsmanovaGS_Dissertaciya.pdf)

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02.  
доктор химических наук, доцент

Травкина О.С.

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Полииндолы, принадлежащие к классу электропроводящих полимеров с конъюгированной системой связей, занимают важное место в материаловедении благодаря уникальному комплексу физико-химических свойств. Высокая термическая стабильность, окислительно-восстановительная активность, фотолюминесцентные свойства и низкая скорость деградации делают полииндолы перспективными материалами для применения в органической электронике, антикоррозионных покрытиях, сорбционных процессах и биомедицинских приложениях.

В настоящее время известно несколько методов синтеза полииндолов, включая электрохимический синтез и окислительную полимеризацию в присутствии металлокомплексных катализаторов. Однако, данные методы часто не являются предпочтительными из-за низкого выхода целевого продукта, потери окислительно-восстановительных свойств при осаждении полимера на электродах в процессе полимеризации, высокой стоимости реагентов, чувствительности катализаторов к кислороду и сложности проведения реакций. В связи с этим поиск эффективных и экономически целесообразных способов получения полииндолов и их производных, а также изучение физико-химических свойств остается актуальной задачей.

В этой связи, перспективным направлением является использование полимераналогичных превращений, в частности, внутримолекулярной циклизации производных полианилина (ПАНИ). Нами впервые были проведены полимераналогичные превращения *орто*-производного ПАНИ с образованием полииндола нового типа с высоким выходом. Полученный полимер продемонстрировал высокую термическую стабильность по сравнению с исходным полимером и обладал фотопроводимостью. Данный подход позволяет получать полииндолы с 1,5-присоединением мономерных звеньев, ранее не описанные в научной литературе. Полимераналогичные превращения производных ПАНИ не только расширяют диапазон возможных структурных модификаций, но и позволяют существенно увеличить выход целевого продукта с высокой степенью конверсии и сохранением длины полимерной цепи. Кроме того, для реакции внутримолекулярной циклизации могут быть использованы сополимеры на основе анилина и его замещенных производных, что позволит получать сополимеры, содержащие фрагменты полианилина и полииндола. Такой тип модификации может оказывать значительное влияние на свойства конечного материала.

Таким образом, разработка новых полииндолов на основе высокомолекулярных производных полиалкиланилина, а также применение полимераналогичных превращений для синтеза полииндолов и изучение их свойств, является важной и перспективной задачей в области полимерного материаловедения и органической электроники.

Диссертация выполнена как часть плановых научно-исследовательских работ, проводимых в Уфимском институте химии УФИЦ РАН по темам: «Создание материалов с заданными свойствами: электропроводность, антикоррозионность и биологическая активность» (№ АААА-А19-119020890014-7) (2019-2021 г), «Разработка новых функциональных органических материалов многоцелевого назначения с улучшенными свойствами для промышленности и медицины» (№ 122031400278-2) (2022-2024 г), «Новые перспективные органические материалы с заданными функциональными свойствами для промышленности, медицины и сельского хозяйства» (№ 125020601600-9) (2025-2027 г), при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00623) «Разработка перспективных функциональных материалов на основе растворимых производных полианилина» (2021-2023 г), Фонда содействия инновациям в рамках конкурса УМНИК (проект № 17300ГУ/2022) «Разработка эффективных адсорбционных материалов на основе новых полианилинов и полииндолов для очистки сточных вод от тяжелых металлов» (2021-2023 г).

**Степень разработанности темы.** В научной литературе представлен широкий спектр методов синтеза, а также детальное описание физико-химических свойств полииндолов и их производных. Наиболее распространенными методами получения данного класса сопряженных полимеров являются химическая и электрохимическая полимеризация. Несмотря на их широкое применение, данные подходы характеризуются рядом ограничений, среди которых следует отметить относительно низкий выход целевого продукта, высокую стоимость используемых реагентов и другие факторы. Кроме того, необходимо подчеркнуть, что в подавляющем большинстве известных случаев связь между мономерными звеньями осуществляется по 2,3-положению индольного фрагмента, что обусловлено повышенной реакционной способностью атомов углерода в данных позициях. В противовес существующим подходам, в настоящей работе предлагается принципиально новое направление в области полимерного синтеза, основанное на применении полимераналогичных превращений с использованием внутримолекулярной циклизации. Стоит отметить, что данный подход весьма ограниченно освещен в научной литературе и представляет собой перспективную область для дальнейших исследований.

**Целью** диссертационной работы является изучение физико-химических свойств новых производных полииндола и его сополимеров, разработка эффективных методов их получения и выявление потенциальных областей практического применения.

Достижение поставленной цели включало решение следующих основных **задач**:

1. Изучение ключевых физико-химических свойств новых *N*-производных ПАНИ, являющихся базовыми соединениями для полимераналогичных превращений.

2. Определение зависимостей физико-химических свойств синтезированных полииндолов (растворимость, морфология, термическая стабильность, удельная площадь поверхности, распределение частиц по размерам) от их молекулярной структуры, с целью установления корреляций, определяющих их функциональные характеристики.

3. Исследование взаимосвязей «структура-свойство» для сополимеров анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина, полученных путем сополимеризации с различным соотношением мономеров. Изучение влияния природы сомономеров на ключевые физико-химические параметры, такие как растворимость, термическая стабильность, морфология, оптические и электрохимические свойства. Осуществление химической модификации сополимеров и детальный анализ полученных изменений физических и химических свойств.

4. Количественная оценка адсорбционных характеристик полученных материалов. Идентификация кинетических моделей, описывающих скорость адсорбции, и построение изотерм адсорбции для определения равновесных параметров. Термодинамическая характеристика адсорбционного процесса с расчетом соответствующих энергетических параметров.

5. Проведение количественной оценки антибактериальной активности и оценка сенсорных характеристик синтезированных соединений.

**Научная новизна.** Впервые синтезированы полииндолы с 1,5-сочлененными индольными фрагментами и изучены их физико-химические свойства. Установлено наличие фотопроводимости – критически важного свойства для органической электроники. Проведено сравнительное физико-химическое исследование их адсорбционных свойств по отношению к анионным и катионным красителям, а также изучена антибактериальная активность, демонстрируя многофункциональность этих новых материалов.

Разработана методология получения новых сопряженных полимеров, синтезированных путем окислительной сополимеризации анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина, с последующей внутримолекулярной циклизацией, приводящей к формированию гибридных структур, содержащих анилиновые и индольные фрагменты. Установлена корреляция между составом полимеров и их физико-химическими свойствами, в частности, продемонстрировано, что повышение содержания индольных звеньев приводит к увеличению фотопроводимости.

**Теоретическая и практическая значимость.** Разработанная стратегия синтеза новых полииндолов и сополимеров анилина позволяет получать многофункциональные полимерные материалы с комплексом ценных физико-химических свойств. Высокая чувствительность полученных полимерных пленок к влажности и аммиаку, обусловленная изменениями в их электронной структуре и поверхностных характеристиках, открывает перспективы для разработки химических сенсоров нового поколения. Проявляемая фотопроводимость указывает на потенциал этих материалов для применения в органической фотоэлектронике, такой как фотодетекторы или активные слои солнечных элементов. Адсорбционные исследования продемонстрировали высокую адсорбционную способность поли[2-метил-1*H*-индолов] по отношению к анионным и катионным красителям, а также сополимеров анилина к метиловому оранжевому, что свидетельствует об их пригодности в качестве эффективных адсорбентов для экологических приложений, в частности, для очистки промышленных сточных вод. Кроме того, обнаруженная антибактериальная активность полииндолов открывает возможности для создания антимикробных покрытий и биоцидных материалов, дополняя спектр прикладных решений.

**Методология и методы исследования.** Синтез и очистку полученных соединений проводили стандартными методами. Ход реакции и чистоту контролировали методом тонкослойной и газожидкостной хроматографии. Структуру и состав устанавливали комплексом методов, включая ЯМР-, УФ-, ИК-, масс-спектроскопию и элементный анализ. Свойства полученных материалов исследовали стандартными методами: молекулярно-массовое распределение – гель-проникающей хроматографией, термостабильность – термогравиметрическим анализом, морфологию и размер частиц – сканирующей электронной микроскопией и лазерной дифракцией, электрохимическое поведение – циклической вольтамперометрией, характеристики поверхности – изотермами адсорбции-десорбции азота.

**Положения, выносимые на защиту.** Разработка эффективного синтеза поли[2-метил-1*H*-индолов]. Синтез сополимеров анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина путем окислительной полимеризации, с последующей направленной химической модификацией, приводящей к образованию гибридных материалов, а также определение взаимосвязи структура-свойства. Изучение физико-химических характеристик полученных материалов. Исследование возможности практического применения новых полученных соединений в качестве адсорбентов, антибактериальных покрытий и активного материала в датчиках для определения паров аммиака и влажности.

**Соответствие паспорту заявленной специальности.** Тема и содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия ВАК РФ:

Пункт 1 – Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик;

Пункт 3 – Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях;

Пункт 12 – Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

**Степень достоверности результатов и апробация работы.** Достоверность проведенного исследования подтверждается обширным объемом экспериментальных данных, полученных с применением современных физико-химических методов анализа. Высокий уровень надежности результатов обеспечивается использованием актуальных и стандартных методик исследования, а также воспроизводимостью полученных данных. Анализ состава, структуры и чистоты полученных соединений осуществлялся на сертифицированных и поверенных приборах Центра коллективного использования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

Результаты работы представлены и обсуждены с опубликованием тезисов в рамках XV, XVI Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и

прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» (Астрахань, 2021, 2022), The XII International conference on chemistry for young scientists «Mendeleev 2021» (Saint Petersburg, 2021), IX Международной конференции «Инновации в области химии и технологии высокомолекулярных соединений» (Воронеж, 2021), VII, VIII, X Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2022, 2023, 2025), Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2022, 2023), VI, VIII Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2022, 2024), 4th International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (Moscow – Chernogolovka, 2023), Всероссийской конференции с международным участием «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической химии» (Санкт-Петербург, 2023), 7 th International Conference «Modern Synthetic Methodologies for Creating Drugs and Functional Materials» (Yekaterinburg-Perm, 2023), XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024» (Saint Petersburg, 2024), XXVIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков с международным участием (Нижний Новгород, 2025), Третьей всероссийской школы-конференции по медицинской химии для молодых ученых с международным участием (Уфа, 2025).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 8 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, получен 1 патент РФ на изобретение, а также 17 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов и экспериментальной части. Материал диссертации изложен на 169 страницах машинописного текста. Работа содержит 15 схем, 24 таблицы и 61 рисунок. Список литературы включает 189 наименований.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора состоял в поиске, анализе и систематизации литературных данных, обобщении и написании на их основе обзора литературы, проведении экспериментальных исследований с обработкой и анализом результатов, подготовке публикаций на их основе и представлении этих результатов на научных конференциях.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность д.х.н, проф. Мустафину А.Г. за научное руководство, всестороннюю поддержку и мудрые наставления, к.х.н. Латыповой Л.Р за неоценимую помощь и поддержку на всех этапах выполнения диссертационного исследования, а также моей семье, друзьям и коллегам за заботу и поддержку.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы. **Первая глава** представляет собой обзор литературы по тематике диссертации. Рассмотрены основные методы получения полииндола и его производных, проанализированы их физико-химические свойства, представлены области применения соединений подобного рода. Во **второй главе** диссертационного исследования обсуждаются результаты собственных исследований автора. **Третья глава** содержит описание методик эксперимента, физические и спектральные характеристики полученных соединений.

### 1. Синтез и свойства производных поли[2-метил-1*H*-индола]

Впервые предложен оригинальный подход к синтезу производных полииндола **PIn-1-PIn-5**. Данный метод основан на полимераналогичном превращении производных ПАНИ **PANI-1-PANI-5** под действием полифосфорной кислоты (ПФК), что обеспечивает получение целевых полииндолов с высокими выходами 90-95% (Схема 1).

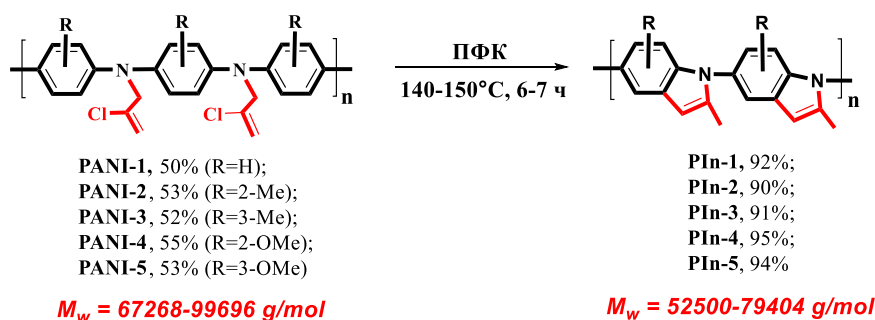


Схема 1

Сравнительный анализ УФ-спектров исходных полимеров **PANI-1-PANI-5** и синтезированных полииндолов **PIn-1-PIn-5** выявил существенные изменения в структуре. Полимеры **PANI-1-PANI-5** имеют характерные для ПАНИ полосы поглощения:  $\pi-\pi^*$  переходы в бензоидных звеньях (257-326 нм) и  $n-\pi^*$  экситонные переходы в хиноидных фрагментах (500-600 нм) (Рисунок 1а). Напротив, спектры полииндолов **PIn-1-PIn-5** демонстрируют только один выраженный максимум поглощения около 280 нм, типичный для полииндольных структур (Рисунок 1б).

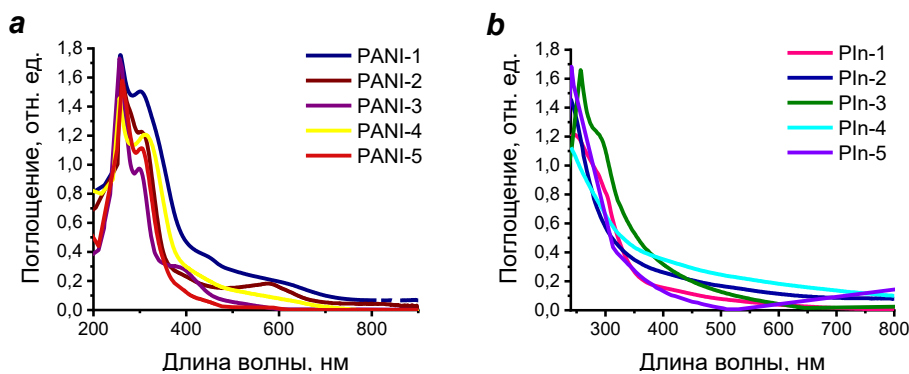


Рисунок 1 – Электронные спектры соединений (а) **PANI-1-PANI-5** и (б) **PIn-1-PIn-5**

В отличие от растворимых в широком диапазоне растворителей производных ПАНИ **PANI-1-PANI-5**, незамещенный полииндол **PIn-1** оказался нерастворимым. Однако введение метильных и метоксильных групп в **PIn-2-PIn-5** способствовало их растворению в полярных средах, таких как ДМСО и ДМФА.

Морфология полимеров варьировалась в зависимости от структуры: **PANI-1, PANI-4** и **PANI-5** формировали сферические структуры, тогда как **PANI-2** и **PANI-3** имели листообразную морфологию, демонстрируя влияние типа заместителя на поверхностные свойства. Полученные полииндолы **PIn-1-PIn-5** характеризовались пластинчатой морфологией с частицами разнообразной формы и размера (Рисунок 2).

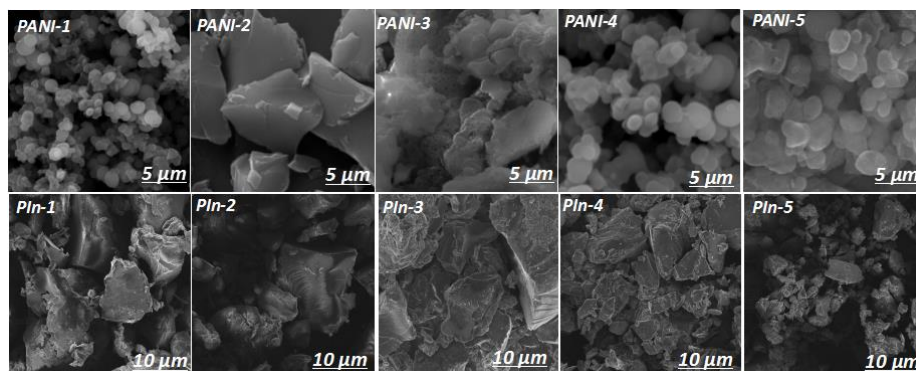


Рисунок 2 – СЭМ-изображения производных полианилина **PANI-1-PANI-5** и полииндола **PIn-1-PIn-5**

Термогравиметрический анализ выявил трехстадийный характер разложения **PIn-1-PIn-5**. Первый этап (182-193 °С, ~9% потери массы) обусловлен удалением влаги и растворителя, второй (193-749 °С) – разрывом связей С-С между основной цепью и заместителями, а третий (749-972 °С) – деструкцией основной полимерной цепи (Рисунок 3а).

Анализ изотерм адсорбции-десорбции азота позволил классифицировать производные полииндола **PIn-1-PIn-5** как материалы IV типа адсорбции (Рисунок 3b). Удельная поверхность варьировалась в пределах 5.6-10.8 м<sup>2</sup>/г, а диаметр пор ~3.9 нм, что указывает на наличие мезопористости (Рисунок 3с).

Исследование размера частиц методом лазерной дифракции показало, что для всех полимеров он составлял 16.24-59.65 мкм. Наблюдается зависимость размера частиц от морфологии: **PIn-1**, **PIn-2** и **PIn-3** (36.60, 30.10, 59.65 мкм соответственно) демонстрируют более крупные частицы, обусловленные выраженной агломерацией, проявляющейся на микроструктурных изображениях (Рисунок 2). Полииндолы **PIn-4** и **PIn-5**, с размерами частиц 21.0 и 16.24 мкм соответственно, имеют более компактную и упорядоченную морфологию, что приводит к формированию менее агломерированных частиц. Эти данные подтверждают влияние надмолекулярной организации полимеров на их дисперсные характеристики (Рисунок 3d).

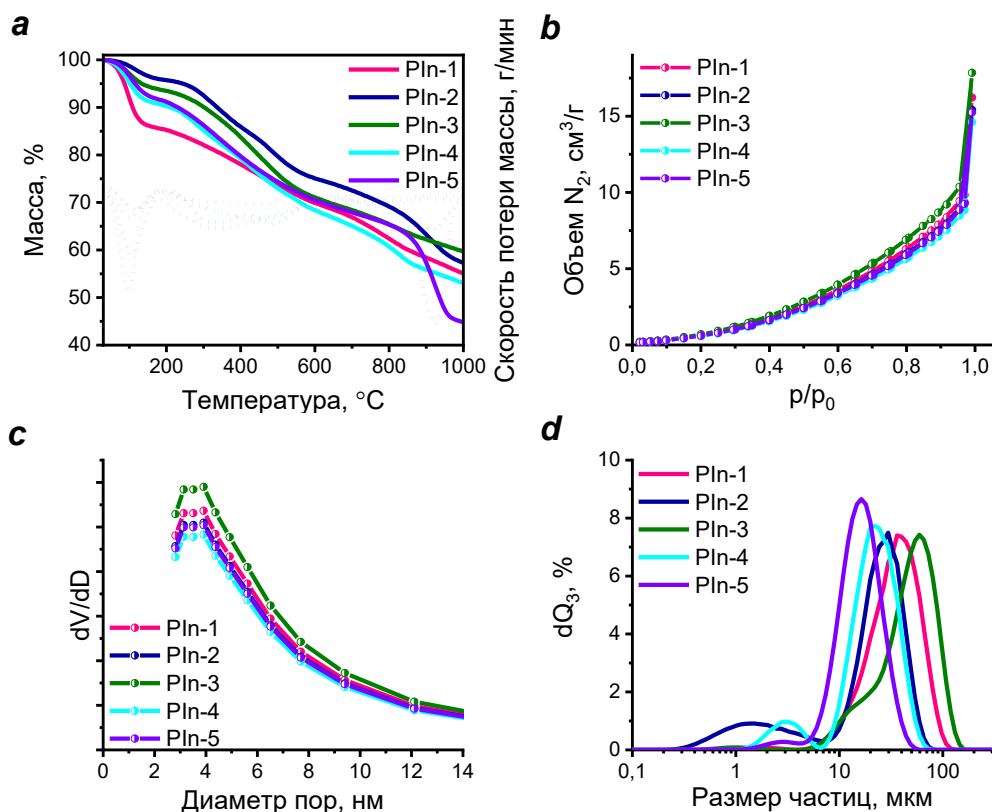


Рисунок 3 – (а) Термогравиметрические кривые, (b) изотермы адсорбции-десорбции азота, (c) распределение пор по размерам и (d) кривая распределения частиц по размерам для полииндолов **PIn-1-PIn-5**

Была исследована фотофизическая активность полученных полимерных соединений. Результаты показывают, что при УФ-облучении фотопроводимость полимерных пленок возрастает почти на порядок по сравнению с темновой проводимостью (Рисунок 4а,б). Данное явление обусловлено тем, что энергия УФ-фотонов (превышающая ширину запрещенной зоны полимеров,  $E_g = 2-3$  эВ) инициирует образование электронно-дырочных пар. Наиболее высокий фотоотклик наблюдался у

исходного полимера **PANI-1** и **PANI-4**, содержащего *орто*-метоксигруппу (Рисунок 4а). Отмечено, что аналогичная тенденция фотоотклика характерна для полииндолов, что подтверждает прямую корреляцию светочувствительности пленок с природой боковых заместителей (Рисунок 4б).

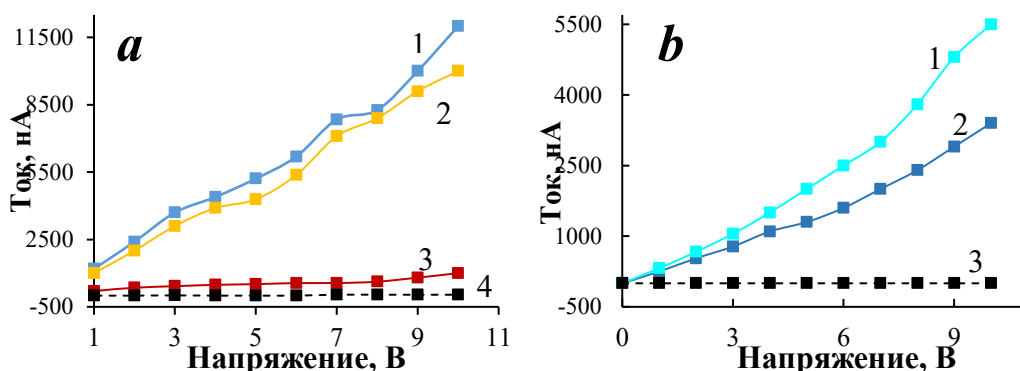


Рисунок 4 – Зависимость фотопроводимости пленок, полученных при 800 об/мин, от напряжения: а) 1 – **PANI-1**, 2 – **PANI-4**, 3 – **PANI-2** - получены при облучении, 4 – темновая проводимость; б) 1 – **PIn-4**, 2 – **PIn-2** - получены при облучении, 3 – темновая проводимость

## 2. Сополимеры анилина и индола: синтез, структура и свойства

### 2.1 Синтез и свойства сополимеров на основе анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина

Органические структуры с чередующимися ароматическими и гетероциклическими фрагментами перспективны для органической электроники благодаря возможности варьировать их свойства. С этой целью разработан метод синтеза сополимеров анилина и 2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина. Последующая циклизация позволяет получать полимеры, содержащие анилиновые и индольные фрагменты, открывая пути для направленной модификации их свойств.

Сополимеры **P1-P9** получали методом окислительной полимеризации путем смешивания растворов анилина (**1**) и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (**2**) в 1 М HCl (Схема 2) в различных мольных соотношениях, указанных в Таблице 1.

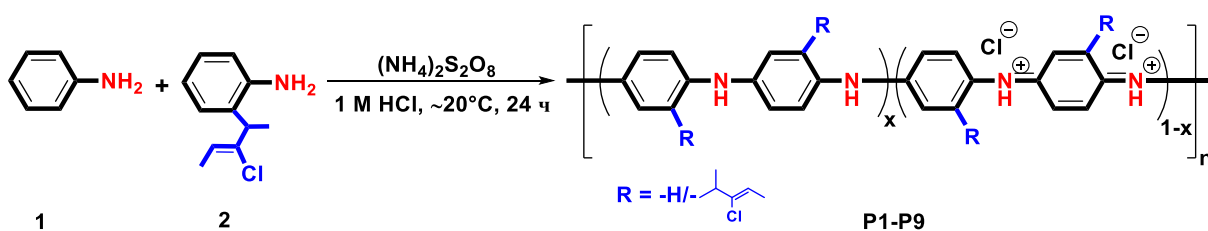


Схема 2

Структура и состав полученных сополимеров **P1-P9** была доказана на основании данных  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии и элементного анализа. Соотношение анилина и *орто*-алкениланилина в сополимерах определяли по интегральным кривым в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ . Полученные результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Синтез, выходы, удельные площади поверхности по методу БЭТ и размеры частиц для сополимеров **P1-P9**

Сополимер	Соотношение мономеров 1:2	Состав сополимеров, определенный из спектров ЯМР <sup>1</sup> H	Выход (%)	Удельная поверхность методом БЭТ (м <sup>2</sup> /г)	Размер частиц (мкм)
<b>P1</b>	9:1	5.0:1.0	71	50.94	21
<b>P2</b>	7:1	2.3:1.0	78	34.92	29
<b>P3</b>	5:1	2.0:1.0	78	31.20	21
<b>P4</b>	3:1	1.9:1.0	67	20.20	21
<b>P5</b>	1:1	0.9:1.0	60	6.77	36
<b>P6</b>	1:3	1.0:1.7	74	-	23
<b>P7</b>	1:5	1.0:4.0	81	-	19
<b>P8</b>	1:7	1.0:5.0	77	-	23
<b>P9</b>	1:9	1.0:6.9	79	-	22

УФ-видимые спектры сополимеров **P1-P9** выявили три пика поглощения:  $\pi$ - $\pi^*$  переход бензоидных колец (299-314 нм), поглощение катион-радикалов (430-438 нм) и полосу возбуждения  $n$ - $\pi^*$  или межзонного переноса заряда (621-660 нм) (Рисунок 5а). С увеличением содержания сомономера **2** поглощение около 600 нм ослабевает, указывая на снижение концентрации хиноидных звеньев (Рисунок 5б). Одновременно наблюдается гипсохромный сдвиг пика от 660 до 519 нм с ростом доли сомономера **2**, обусловленный стерическим эффектом хлорпентильной группы, вызывающей торсионную деформацию и уменьшение сопряжения.

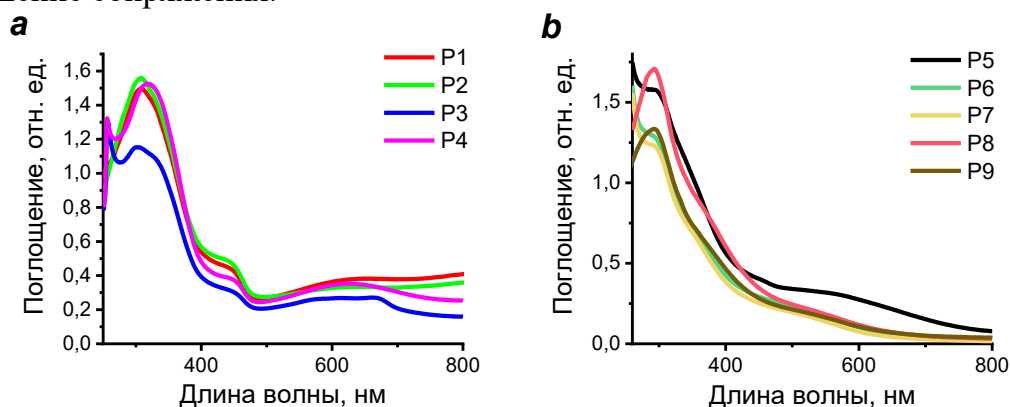


Рисунок 5 – Электронные спектры соединений **P1-P9**

Растворимость синтезированных сополимеров **P1-P9** напрямую коррелирует с содержанием хлорпентильных звеньев. Сополимеры **P1-P4** с низким содержанием сомономера **2** демонстрируют растворимость лишь в сильнополярных растворителях (ДМСО, ДМФА и *N*-МП). Напротив, высокая доля сомономера **2** в сополимерах **P6-P9** обеспечивает их растворимость в более широком диапазоне органических растворителей. Сополимер **P5** промежуточного состава хорошо растворим в ДМСО, ДМФА, *N*-МП и метаноле.

Исследование морфологии сополимеров **P1-P9** показало, что надмолекулярная структура также зависит от содержания сомономера **2**. Сополимеры **P1** и **P2** демонстрируют глобулярную структуру, характерную для ПАНИ. Сополимеры **P3-P6** характеризуются однородной сферической зернистой морфологией. Повышение концентрации сомономера **2** приводит к трансформации сферической структуры в неправильную, округлую морфологию, что обусловлено стерическим влиянием разветвленных боковых цепей (Рисунок 6).

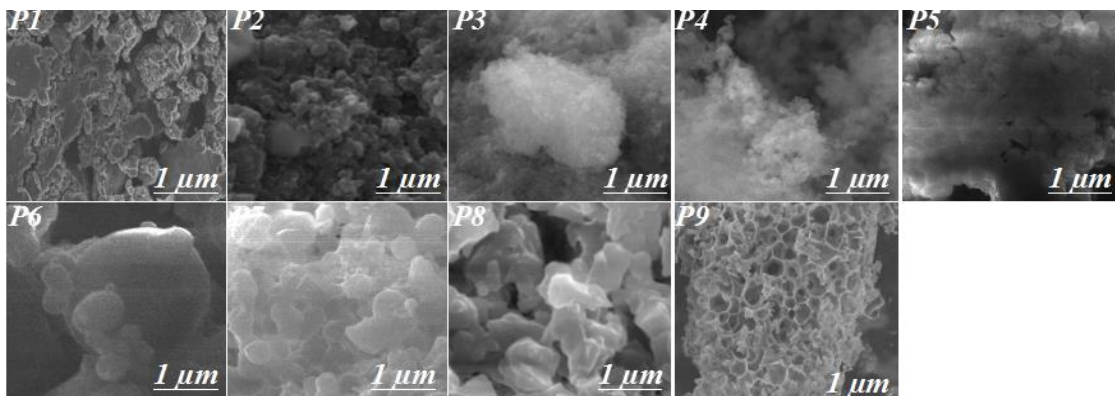


Рисунок 6 – СЭМ-изображения сополимеров P1-P9

Циклические кривые сополимеров P1-P9 демонстрируют уменьшение пиков с ростом содержания замещенного сомономера 2. Это связывается со снижением электропроводности сополимера из-за низкой проводимости алкенил-замещенных производных ПАНИ. Также наблюдается смещение потенциалов окисления в положительную сторону, что обусловлено увеличением торсионного угла между фенильными кольцами (Рисунок 7a,b).

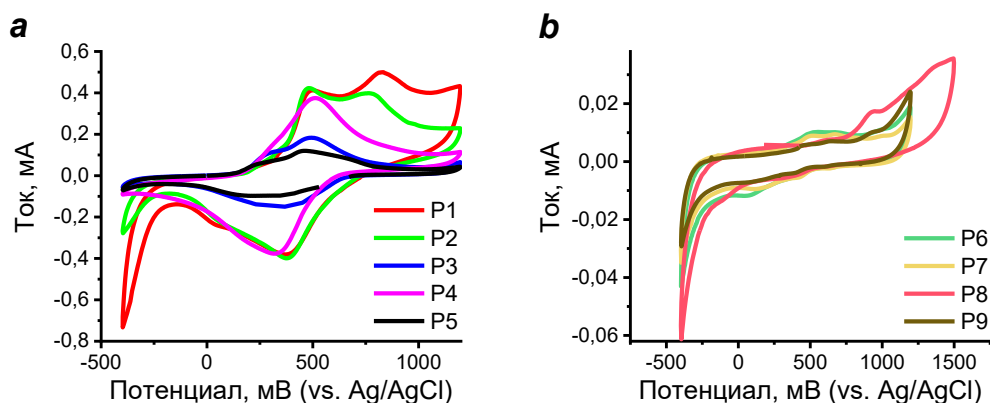


Рисунок 7 – Циклическая вольтамперограмма сополимеров P1-P9

Термогравиметрический анализ выявил трехстадийную деградацию всех сополимеров, при этом сополимеры P5-P9 демонстрируют повышенную термическую стабильность (около 50% массы при 700 °C), что, вероятно, обусловлено меньшей степенью легирования и, как следствие, низким содержанием связанной воды, по сравнению с сополимерами P1-P4 (Рисунок 8a,b).

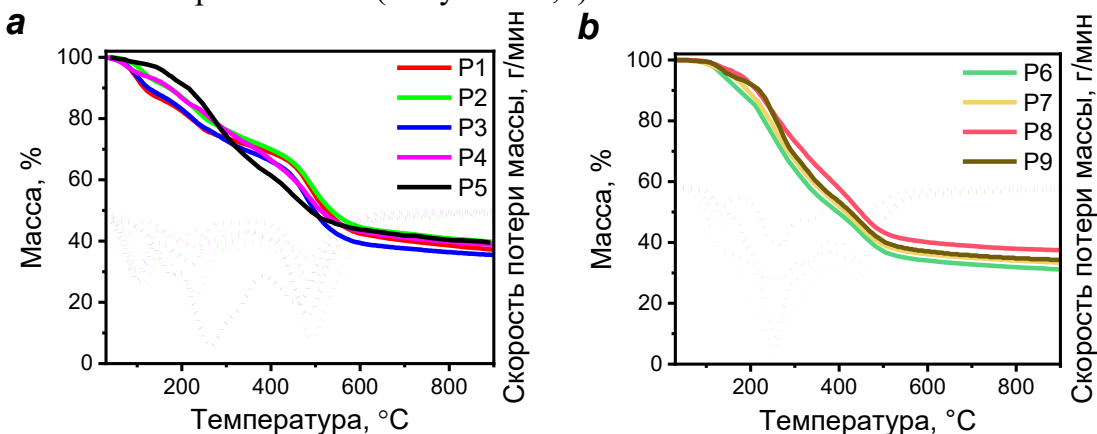


Рисунок 8 – Термогравиметрические кривые сополимеров (a) P1-P5 и (b) P6-P9

Площади поверхности сополимеров **P1-P5**, определенные методом БЭТ, показали наличие мезопористой структуры (изотермы типа IV) и составили 6.77-50.94 м<sup>2</sup>/г (Рисунок 9а). Наблюдается прямая зависимость удельной площади поверхности от концентрации анилина: увеличение содержания анилина приводит к росту удельной поверхности (Таблица 1). Анализ распределения пор по размерам (метод ВЖН) подтвердил мезопористость, показав объемы пор в диапазоне 0.019-0.152 см<sup>3</sup>/г и диаметры пор 11-22 нм (Рисунок 9б). Варьирование среднего размера частиц сополимеров **P1-P9** составило 21-36 мкм (Рисунок 9с).

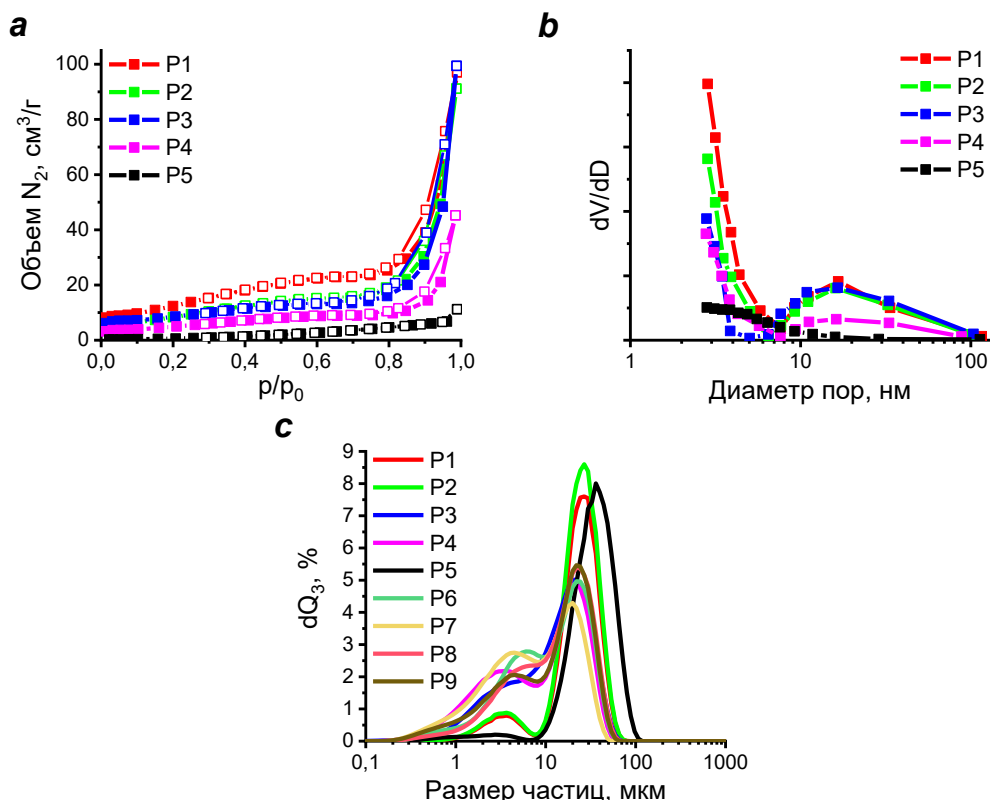


Рисунок 9 – (а) Изотермы адсорбции-десорбции азота, (б) распределение пор по размерам и (с) кривая распределения частиц по размерам для сополимеров **P1-P9**

Таким образом, с использованием комплекса физико-химических методов (ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии) получены взаимосогласованные данные о структуре полученных сополимеров на основе анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина различного состава и исследованы их основные физико-химические свойства: растворимость, морфология, термостабильность, электрохимическое поведение и характеристики поверхности.

### 2.2 Химическая модификация сополимеров **P1-P9**

Сополимеры **P1-P9** были химически модифицированы с использованием ПФК при температуре 140-150 °С в течение 6-7 ч. В результате этой реакции были получены сополимеры **S1-S9**, содержащие в своей структуре фрагменты анилина и индола. Выход целевых продуктов составил 70-85% (Схема 3).

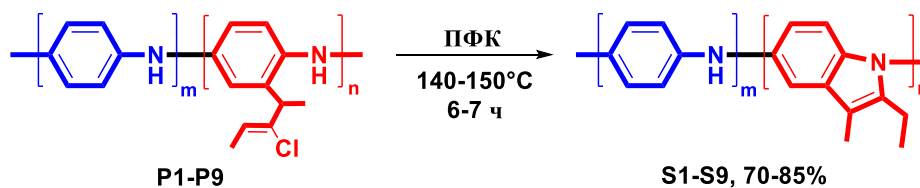
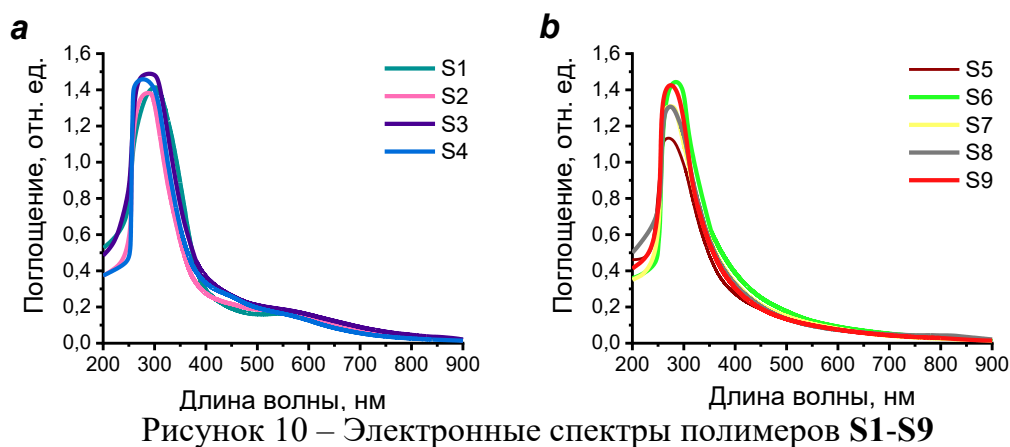


Схема 3

Строение полученных соединений после циклизации **S1-S9** идентифицировали с применением ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии.

Спектральный анализ показал, что сополимеры **S1-S4**, с преобладанием анилиновых звеньев, имеют два максимума поглощения (290-299 нм и 530 нм). У сополимеров **S5-S9**, напротив, наблюдается только один пик поглощения в диапазоне 263-300 нм (Рисунок 10а,б).



Следует отметить, что растворимость синтезированных сополимеров **S1-S9** отличается. Соединения **S1-S3** растворяются в ДМСО, ДМФА и *N*-МП только при нагревании. В свою очередь, сополимеры **S4-S9** очень хорошо растворяются в данных растворителях и при комнатной температуре.

Микрофотографии соединений **S1-S5** демонстрируют пластинчатую структуру, состоящую из неправильных частиц различной формы и размеров. В то время как морфология соединений **S6-S9** сильно агломерированы, а их частицы хорошо взаимосвязаны друг с другом, что позволяет предположить, что они обладают достаточной энергией связи для соединения с соседними молекулами (Рисунок 11).

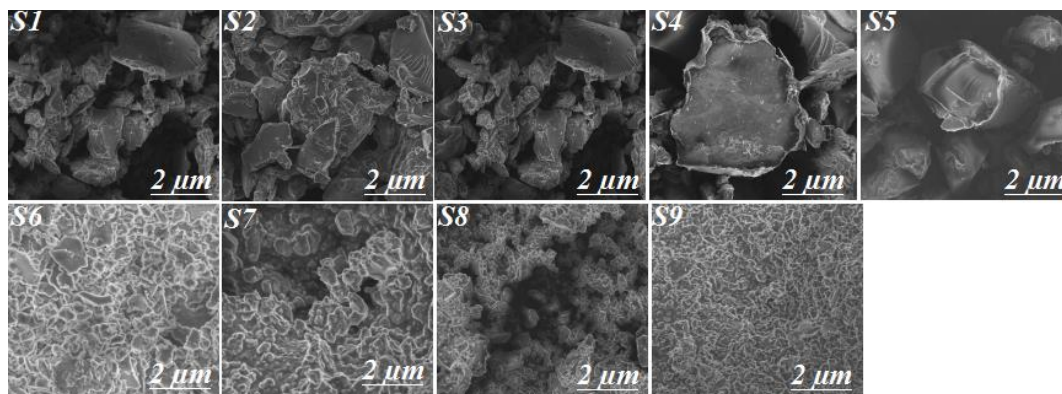


Рисунок 11 – СЭМ-изображения полимеров **S1-S9**

Путем измерения электрохимических свойств образцов с использованием циклической вольтамперометрии были установлены потенциалы окисления 0.29 и 0.63 В. Как и следовало ожидать, изменение структуры полимерной цепи привело к изменению потенциала окисления исследуемых образцов. Для известных представителей сопряженных полимеров ряда полииндолов начало окисления также происходит в области 0.29-0.38 В, что говорит о том, что при данном значении потенциала действительно окисляется индольный фрагмент полимерной цепи (Рисунок 12а,б).

Результаты термогравиметрического анализа демонстрируют повышение термостабильности сополимеров **S1-S9** по сравнению с исходными соединениями **P1-P9**. Увеличение температуры разложения до 877 °С для сополимеров **S1-S9** по сравнению с

исходными соединениями **P1-P9** (728 °С) свидетельствует об успешном синтезе целевых соединений (Рисунок 12с,d).

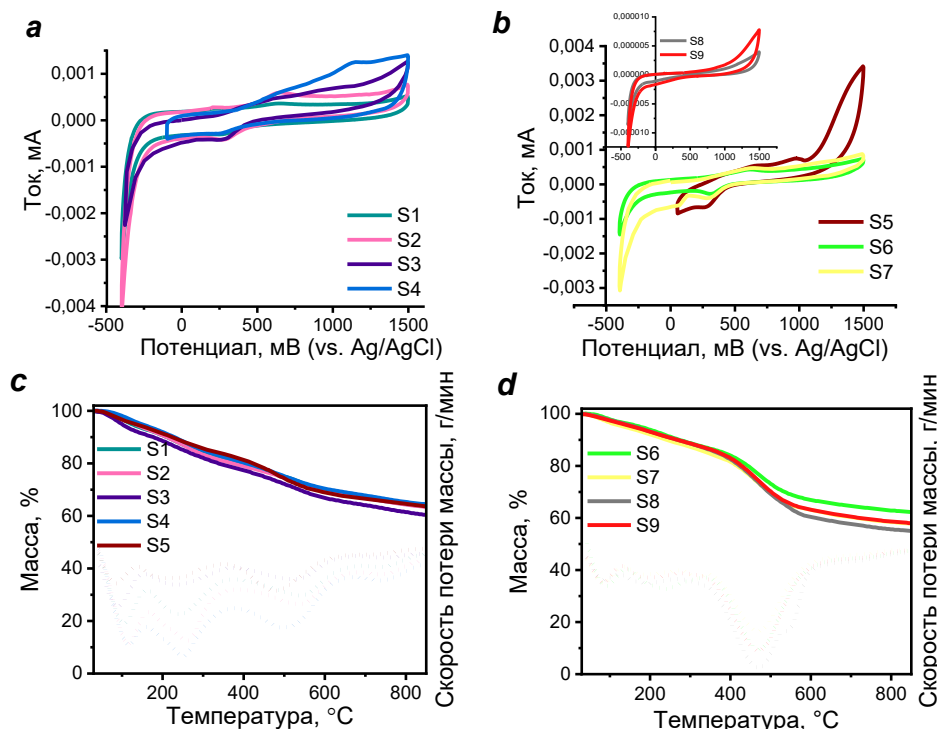


Рисунок 12 – (a,b) Циклическая вольтамперограмма и (c,d) термогравиметрические кривые сополимеров **S1-S9**

Были исследованы фотопроводящие свойства сополимеров **P1-P9** и **S1-S9** при мощности излучения 3500 мВт/см<sup>2</sup>. Обнаружено, что не все образцы обладают фоточувствительностью. Вольтамперные характеристики (ВАХ) фоточувствительных образцов, измеренные в темноте и при освещении, показали, что сополимеры **S-6** и **S-8** демонстрируют отчетливую зависимость тока от напряжения. Образец **S-8** выявил значительное увеличение тока при напряжении выше 6 В, которое сохранялось и под воздействием УФ-излучения. К сожалению, пленка материала **S-6** оказалась нестабильной и разрушилась, что помешало дальнейшим измерениям ВАХ. В целом, под воздействием света наблюдалось лишь небольшое увеличение тока по сравнению с темновыми условиями. Однако, сополимер **S-9** отличился наиболее выраженной реакцией на УФ-излучение, тогда как поведение **S-8** не изменялось. Эти результаты указывают на положительное влияние УФ-излучения на проводящие свойства исследованных полимерных пленок (Рисунок 13а,b).

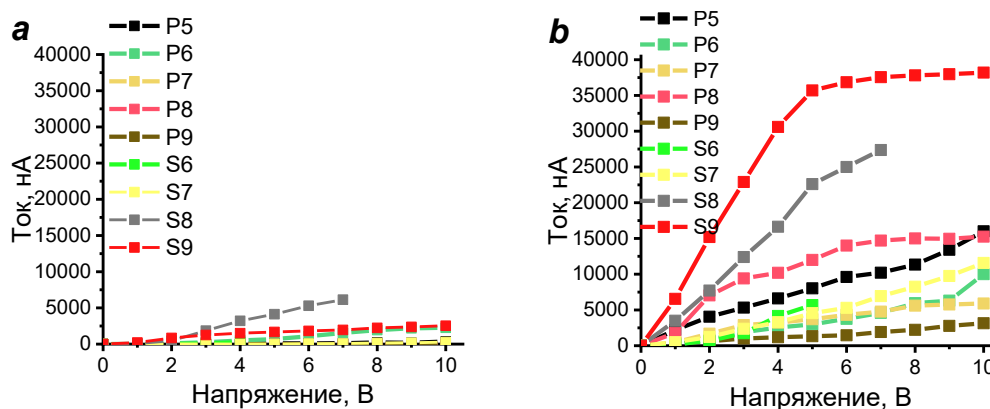


Рисунок 13 – ВАХ фоторезисторов (а) при отсутствии УФ-излучения и (б) при излучении 3500 мВт/см<sup>2</sup>

Таким образом, в ряду синтезированных сополимеров P1-P9 реализована внутримолекулярная циклизация, представляющая собой эффективный метод полимераналогичного превращения для создания полимеров с новыми свойствами. Продемонстрировано, что исследованные пленки полученных соединений обладают фотопроводящими свойствами. Выявлена закономерность, согласно которой фотопроводящие характеристики полимерных пленок улучшаются при увеличении содержания индольных фрагментов в полимерной цепи.

### 3. Практическое применение полученных соединений

Нами были рассмотрены и исследованы три возможных направления практического приложения получаемых соединений:

1. Исследование адсорбционной способности в отношении красителей;
2. Изучение сенсорных свойств;
3. Оценка антибактериальной активности

#### 3.1 Исследование адсорбционных свойств полученных соединений

##### 3.1.1 Адсорбционные свойства производных полииндола PIn-1-PIn-5 по отношению к метиловому оранжевому и метиленовому синему

Синтезированные полииндолы PIn-1-PIn-5 были оценены на предмет их адсорбционной способности по отношению к метиловому оранжевому (МО) и метиленовому синему (МС). Оптимальная масса адсорбента составила 80 мг для МО и 30-40 мг для МС. Оптимальный pH для адсорбции МО составил 7 для всех полииндолов. Для МС, pH 7 был оптимален для PIn-1 и PIn-2, тогда как для остальных производных оптимальный pH составил 12. Время, необходимое для достижения адсорбционного равновесия, составило 300 мин для МО и 720 мин для МС.

Кинетика удаления МО и МС из растворов исследовалась с помощью моделей псевдопервого и псевдвторого порядков. Для оценки параметров моделей использовались как линейные, так и нелинейные методы, в данной работе приведены результаты, полученные нелинейным методом.

Анализ коэффициентов регрессии ( $R^2$ ) показал, что модель псевдвторого порядка является более подходящей для обоих красителей, демонстрируя высокие значения  $R^2$  (0.754-0.999 для МО и 0.9050-0.997 для МС), в то время как для модели псевдопервого порядка  $R^2$  колебался в пределах 0.544-0.968 (для МО) и 0.881-0.996 (для МС) (Рисунок 14, Таблица 2).

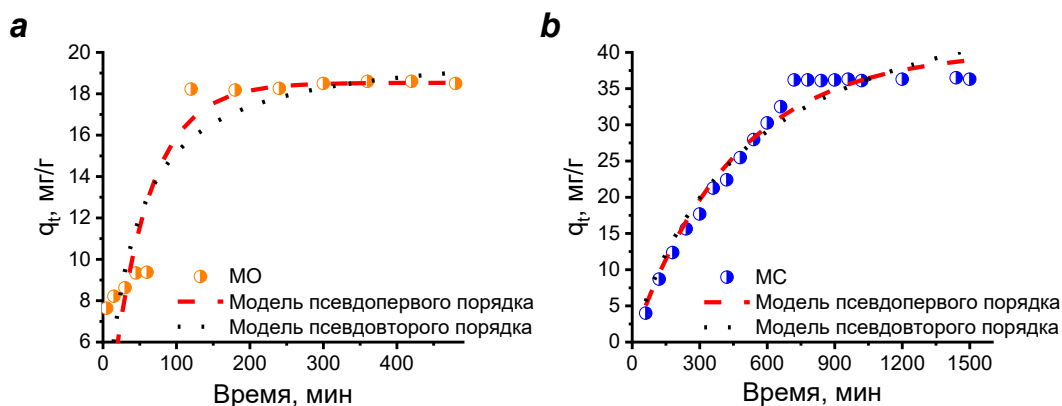


Рисунок 14 – Нелинейное кинетическое моделирование сорбции (а) МО и (b) МС на PIn-

Таблица 2 – Кинетические параметры адсорбции МО и МС на полииндолах **PIn-1-PIn-5** (нелинейный метод)

Адсорбент	Адсорбат	Модель псевдопервого порядка					Модель псевдовторого порядка			
		$q_{e,exp}$ (мг/г)	$k_1$ (1/мин)	$q_{e,cal}$ (мг/г)	$R^2$	S.D. (%)	$k_2$ (г/мг/мин)	$q_{e,cal}$ (мг/г)	$R^2$	S.D. (%)
<b>PIn-1</b>	МО	17.7	0.001	61.8	0.824	2.9	0.004	20.5	0.998	2.4
<b>PIn-2</b>		5.8	0.01	79.3	0.787	1.6	2.20	11.6	0.754	10.4
<b>PIn-3</b>		12.3	0.007	31.3	0.863	3.0	7.90	19.5	0.876	8.9
<b>PIn-4</b>		18.2	0.008	29.7	0.968	0.7	0.003	21.3	0.998	2.2
<b>PIn-5</b>		18.2	0.02	37.3	0.544	3.4	0.007	25.1	0.999	1.3
<b>PIn-1</b>	МС	48.9	0.002	67.3	0.996	3.7	$1.4 \times 10^{-5}$	50.2	0.997	1.4
<b>PIn-2</b>		36.7	0.001	72.0	0.996	7.9	$5.9 \times 10^{-6}$	43.7	0.996	3.2
<b>PIn-3</b>		37.3	0.002	32.1	0.881	3.8	$3.7 \times 10^{-5}$	46.5	0.905	4.7
<b>PIn-4</b>		37.4	$5.9 \times 10^{-4}$	123.1	0.965	10.4	$1.6 \times 10^{-6}$	41.4	0.985	2.4
<b>PIn-5</b>		36.8	0.001	65.4	0.994	8.2	$5.9 \times 10^{-6}$	39.7	0.995	1.5

Адсорбционное равновесие красителей на производных полииндола **PIn-1-PIn-5** лучше всего описывается изотермой Ленгмюра, что подтверждается более высокими значениями коэффициентов регрессии  $R^2$  (0.968-0.999 для МО и 0.983-0.997 для МС) по сравнению с изотермой Фрейндлиха (0.956-0.998 для МО и 0.972-0.997 для МС). Расчетные максимальные адсорбционные емкости составили 21.2-22.5 мг/г для МО и 46.0-87.2 мг/г для МС (Рисунок 15, Таблица 3).

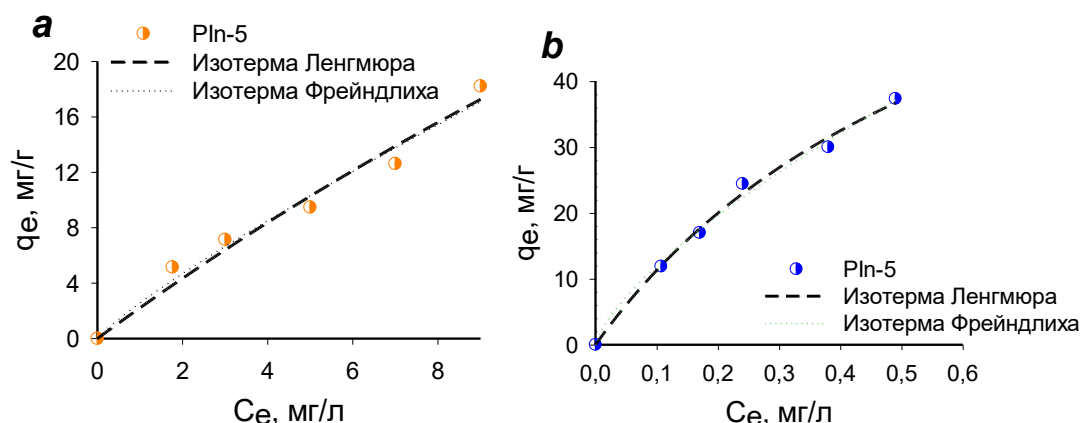


Рисунок 15 – Нелинейные изотермы сорбции (а) МО и (b) МС на **PIn-5**

Таблица 3 – Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции МО и МС на полииндолах **PIn-1-PIn-5** (нелинейный метод)

Адсорбент	Адсорбат	Модель Ленгмюра					Модель Фрейндлиха			
		$q_m$ (мг/г)	$K_L$ (л/г)	$R_L$	$R^2$	S.D. (%)	$K_F$ (л/мг)	n	$R^2$	S.D. (%)
<b>PIn-1</b>	МО	22.5	0.11	0.23-0.48	0.999	0.1	4.5	2.3	0.998	0.2
<b>PIn-2</b>		-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>PIn-3</b>		-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>PIn-4</b>		23.1	0.60	0.16-0.36	0.968	2.8	6.1	1.7	0.958	4.8
<b>PIn-5</b>		21.2	0.20	0.18-0.40	0.976	3.5	4.7	3.8	0.956	3.1

<b>PIн-1</b>	МС	50.5	1.17	0.03-0.08	0.995	1.6	25.0	3.6	0.985	2.1
<b>PIн-2</b>		46.9	0.36	0.08-0.22	0.983	3.7	15.4	2.6	0.972	4.2
<b>PIн-3</b>		46.0	0.26	0.11-0.28	0.989	2.1	10.1	2.0	0.986	2.7
<b>PIн-4</b>		87.2	1.50	0.02-0.06	0.997	1.1	61.8	1.4	0.997	1.8
<b>PIн-5</b>		49.3	1.73	0.02-0.05	0.991	2.8	61.8	2.1	0.986	3.4

С целью оценки термодинамики процесса и влияния температуры на адсорбцию красителей МО и МС было рассчитано изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ). Полученные значения для адсорбции на производных полииндола **PIн-1-PIн-5** варьируются в диапазонах от -1.9 до -15.3 кДж/моль для МО и от -5.8 до -22.8 кДж/моль для МС. Указанные величины свидетельствуют в пользу физической адсорбции красителей на исследуемых сорбентах (Таблица 4).

Таблица 4 – Значения изменения свободной энергии Гиббса адсорбции МО и МС на полииндолах **PIн-1-PIн-5**

Адсорбат	Адсорбент	$\Delta G^\circ$ (кДж/моль)			
		298 К	303 К	313 К	323 К
МО	<b>PIн-1</b>	-2.3	-2.8	-3.7	-4.6
	<b>PIн-2</b>	-6.2	-8.0	-11.6	-15.3
	<b>PIн-3</b>	-6.6	-7.2	-8.5	-9.8
	<b>PIн-4</b>	-1.9	-3.1	-5.6	-8.1
	<b>PIн-5</b>	-3.2	-4.8	-10.3	-15.0
МС	<b>PIн-1</b>	-10.0	-12.6	-17.7	-22.8
	<b>PIн-2</b>	-9.7	-10.4	-11.9	-13.4
	<b>PIн-3</b>	-5.8	-6.5	-7.8	-9.2
	<b>PIн-4</b>	-11.1	-12.6	-15.7	-18.8
	<b>PIн-5</b>	-9.8	-10.9	-13.0	-15.1

Таким образом, полииндолы **PIн-1-PIн-5** эффективно адсорбируют как анионный (МО), так и катионный (МС) красители. Изотермы Ленгмюра показали максимальную емкость 8.4-22.5 мг/г (МО) и 46.0-87.2 мг/г (МС). Эффективность зависит от времени контакта, pH, начальной концентрации и температуры.

### 3.1.2 Адсорбционные свойства сополимеров **P1-P4** по отношению к метиловому оранжевому

Эффективность сополимеров **P1-P4** в удалении красителя МО оценивалась при дозировке адсорбентов от 0.01 до 0.1 г и начальной концентрации красителя 20 мг/л. Оптимальная дозировка для исследования была выбрана 0.01 г. Время достижения адсорбционного равновесия варьировалось от 45 до 480 мин. Оптимальное pH для адсорбции МО для сополимеров **P1-P4** составило 7.

Параметры моделей были рассчитаны с использованием нелинейного метода. Кинетика адсорбции МО на сополимерах **P1-P4** представлена на рисунке 16. Рассчитанные параметры для моделей псевдопервого и псевдовторого порядков, а также соответствующие коэффициенты регрессии ( $R^2$ ), приведены в таблице 5. Для модели псевдопервого порядка значения  $R^2$  находятся в диапазоне от 0.875 до 0.969, а для псевдовторого порядка – от 0.972 до 0.978. Результаты показывают, что кинетика адсорбции МО лучше всего соответствует модели псевдовторого порядка, что подтверждается высокой степенью регрессии  $R^2$ .

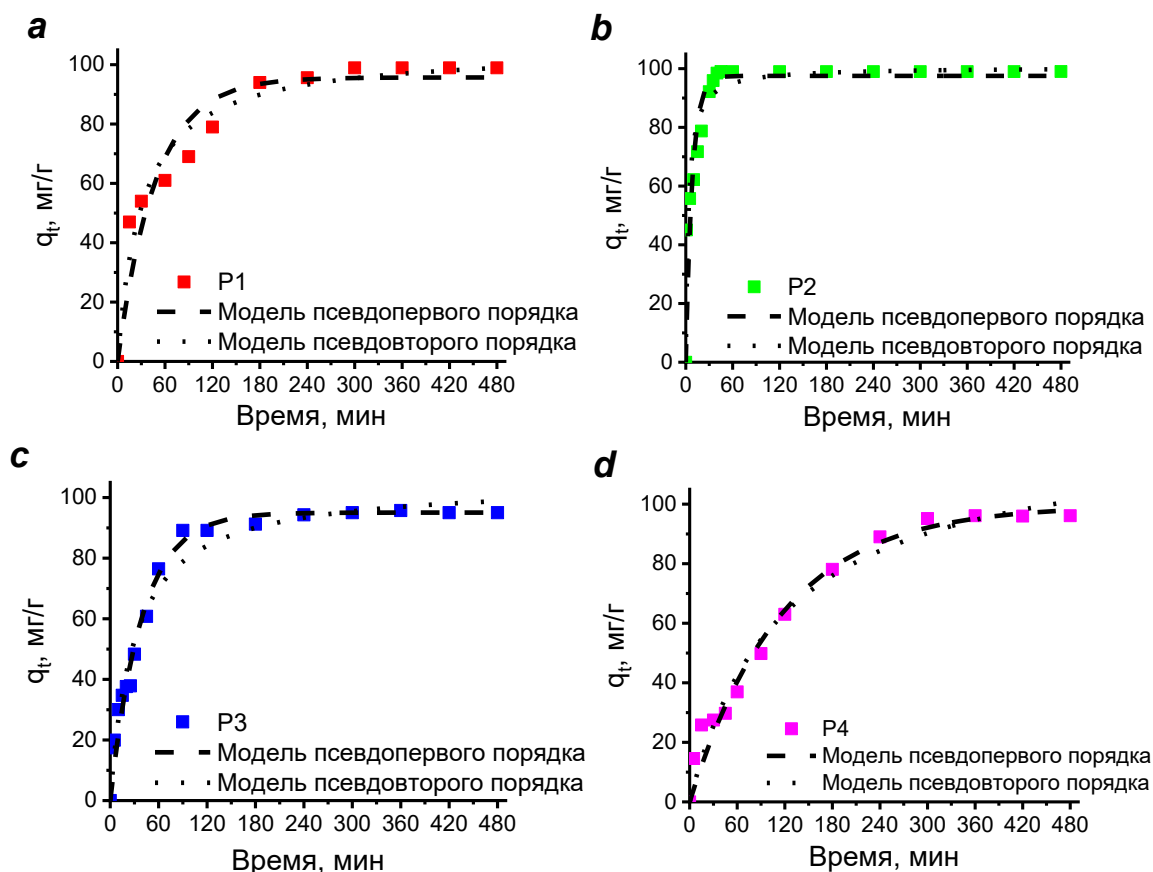


Рисунок 16 – Оценка кинетических параметров сорбции МО сополимерами **P1-P4** нелинейным методом

Таблица 5 – Кинетические параметры адсорбции МО на сополимерах **P1-P4** (нелинейный метод)

Адсорбент	Модель псевдопервого порядка					Модель псевдовторого порядка			
	$q_{e, \text{exp}}$ (мг/г)	$k_1$ (1/мин)	$q_{e, \text{cal}}$ (мг/г)	$R^2$	S.D. (%)	$k_2$ (г/мг·мин)	$q_{e, \text{cal}}$ (мг/г)	$R^2$	S.D. (%)
<b>P1</b>	98.9	0.021	95.7	0.915	3.90	0.0003	98.7	0.972	3.80
<b>P2</b>	99.0	0.121	97.5	0.875	2.90	0.003	99.4	0.975	2.60
<b>P3</b>	95.7	0.157	98.9	0.965	2.70	0.0004	95.0	0.978	3.90
<b>P4</b>	96.1	0.009	99.5	0.969	3.60	0.0006	96.2	0.975	4.10

На рисунке 17 показаны изотермы адсорбции красителя МО сополимерами **P1-P4**, а в таблице 6 приведены параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Сравнение данных в таблицах свидетельствует о том, что модель Ленгмюра лучше описывает сорбцию сополимеров **P1-P4**, что подтверждается высокими значениями коэффициентов регрессии  $R^2$  от 0.989 до 0.999. Рассчитанные значения  $R_L$  по модели Ленгмюра для образцов **P1-P4** составляют 0.02-0.22. Более низкое значение  $R_L$  указывает на благоприятную адсорбцию МО на сополимерах (Таблица 6).

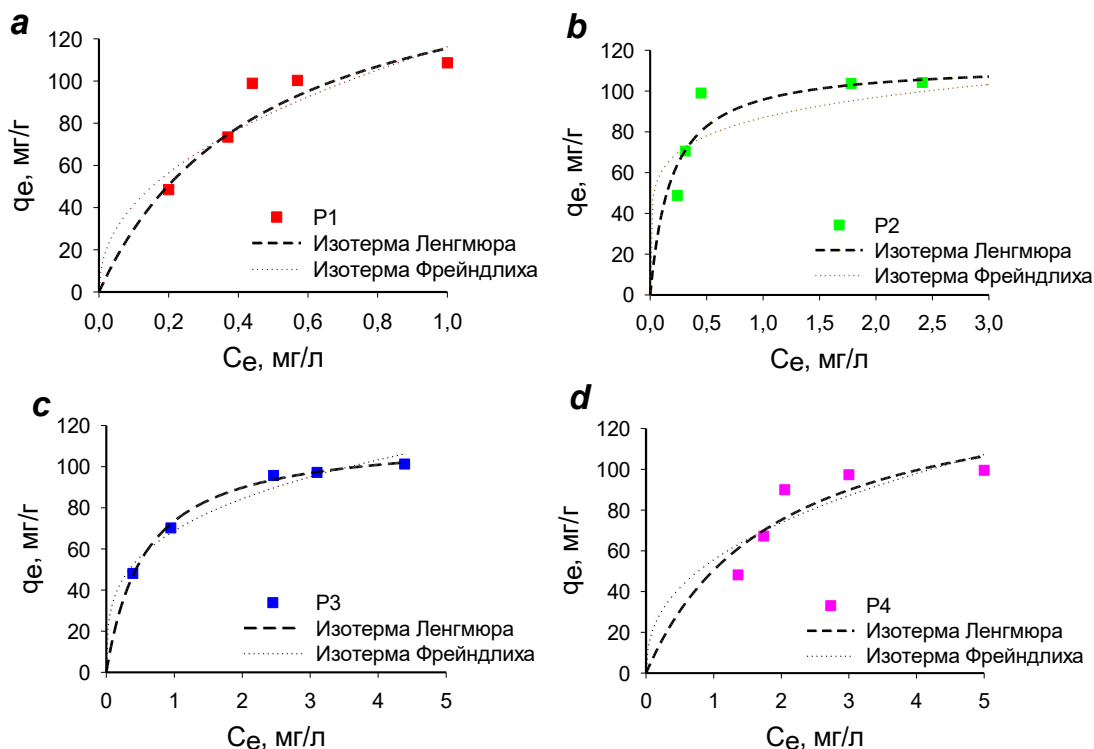


Рисунок 17 – Изотермы, полученные нелинейным методом сорбции МО на сополимерах **P1-P4**

Таблица 6 – Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции МО на сополимерах **P1-P4** (нелинейный метод)

Адсорбент	Модель Ленгмюра					Модель Фрейндлиха			
	$q_m$ (мг/г)	$K_L$ (л/г)	$R_L$	$R^2$	S.D. (%)	$K_F$ (л/г)	n	$R^2$	S.D. (%)
<b>P1</b>	108.6	9.5	0.03-0.08	0.989	1.2	116.5	2.2	0.890	14.7
<b>P2</b>	113.8	5.3	0.02-0.05	0.989	1.6	87.2	6.4	0.875	16.3
<b>P3</b>	115.7	1.8	0.03-0.09	0.999	1.6	69.1	3.4	0.989	10.6
<b>P4</b>	147.3	0.5	0.08-0.22	0.978	1.9	55.9	2.5	0.956	12.6

Отрицательное значение  $\Delta G^\circ$  указывает на самопроизвольность процесса адсорбции красителя МО на адсорбентах **P1-P4**. Снижение значений  $\Delta G^\circ$  с увеличением температуры свидетельствует о том, что процессы удаления становятся более благоприятными при повышенных температурах. Известно, что изменение свободной энергии Гиббса при физической адсорбции колеблется от -20 до 0 кДж/моль, в то время как для хемосорбции этот диапазон составляет от -80 до -400 кДж/моль. Таким образом, в данной работе абсолютное значение изменения свободной энергии находится между физической адсорбцией и хемосорбцией, что можно рассматривать как физическую адсорбцию, усиленную химическим воздействием (Таблица 7).

Таблица 7 – Значения изменения свободной энергии Гиббса адсорбции МО на сополимерах **P1-P4**

Адсорбент	$\Delta G^\circ$ (кДж/моль)			
	298 К	303 К	313К	323 К
<b>P1</b>	-34.7	-35.3	-36.4	-37.6
<b>P2</b>	-24.3	-24.7	-25.5	-26.3
<b>P3</b>	-35.2	-35.8	-37.0	-38.1
<b>P4</b>	-52.2	-53.1	-54.8	-56.6

Таким образом, было установлено, что сополимеры **P1-P4** являются высокоэффективными сорбентами для метилового оранжевого, достигнув степени удаления красителя до 99.8%. Рассчитанные максимальные адсорбционные емкости колеблются в диапазоне от 108.6 до 147.3 мг/г. Кинетика процесса описывается моделью псевдвторого порядка, в то время как изотерма следует модели Ленгмюра.

### 3.2 Сенсорные свойства производных ПАНИ и сополимеров P1-P9<sup>1</sup>

Проведены исследования *N*-замещенных производных ПАНИ с целью оценки их перспективности в качестве резистивных сенсорных материалов для детектирования влажности и аммиака. Было выявлено, что введение различных заместителей и изменения в макромолекулярной структуре оказывают значительное воздействие на сенсорные свойства материалов. Наибольший отклик на влажность показал **PANI-4**, благодаря метоксигруппе в *орто*-положении и глобулярной морфологии (Рисунок 18а). В то же время, неоднородная структура **PANI-2** с высокой степенью дефектов улучшила его чувствительность к аммиаку, который вызывает дедопирование полимера (Рисунок 18b). Таким образом, вариация замещения и морфологии ПАНИ позволяет создавать материалы с селективной чувствительностью к влажности и аммиаку.

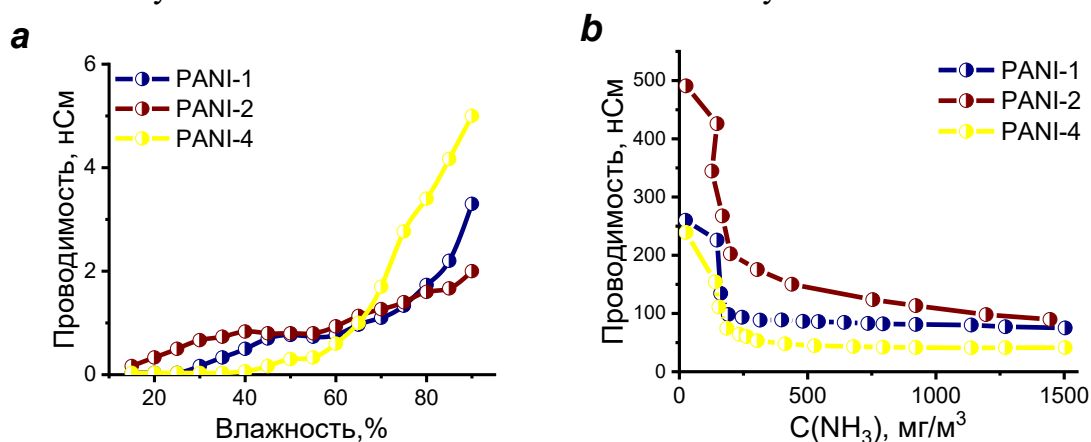


Рисунок 18 – Зависимости проводимости пленок **PANI-1**, **PANI-2**, **PANI-4** от (a) влажности воздуха и (b) от концентрации паров аммиака

В ходе дальнейшего исследования сенсорных свойств были проанализированы сополимеры **P1-P9**. На первом этапе оценили проводящие свойства тонких пленок, в результате чего проводимость обнаружена только у сополимеров **P1** и **P2**, что определило их выбор для последующих экспериментов. Образцы проверены на сенсорные свойства к парам аммиака, и результаты для **P1** и **P2** представлены на рисунке 19а,б. Установлено, что при контакте с NH<sub>3</sub> проводимость образцов снижается вследствие их дедопирования, однако этот процесс осложняется параллельной деградацией полимера из-за окисления и влияния влажности. Было отмечено, что при снижении концентрации аммиака проводимость кратковременно восстанавливается, но затем вновь падает из-за необратимой деградации пленок. В целом, проводимость пленок ПАНИ сохранялась в течение 24 ч, после чего исчезала.

<sup>1</sup>Выражаю признательность д.ф.-м.н., проф. Салихову Р.Б. (УУНиТ) за исследование сенсорных свойств полученных соединений

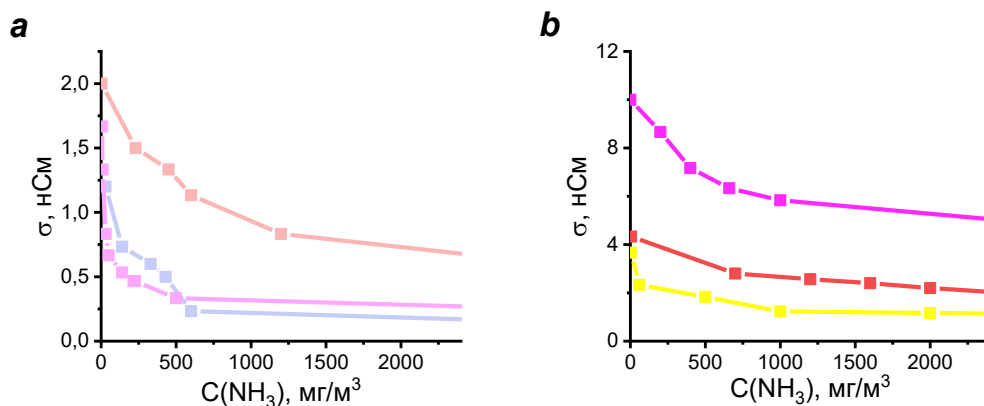


Рисунок 19 – Зависимости проводимости пленок (а) **P1** и (б) **P2** от концентрации паров  $\text{NH}_3$

В работе также изучалась зависимость электропроводности сополимеров **P1-P5** от относительной влажности воздуха (Рисунок 20). Зависимость проводимости сополимеров от влажности показала, что **P1** наиболее проводим во влажной среде. Увеличение проводимости при увлажнении связано с набуханием полимера, что разворачивает компактную структуру цепи и облегчает перенос заряда за счет повышения подвижности слабосвязанных допирующих ионов.

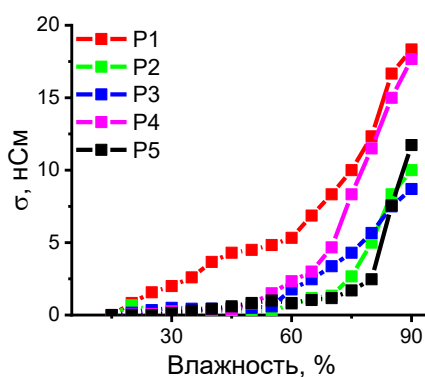


Рисунок 20 – Зависимости проводимости пленок **P1-P5** от относительной влажности воздуха

Таким образом, растворимость сополимеров позволила сформировать однородные тонкие пленки и использовать их в качестве активного слоя в датчиках газов резистивного типа. Установлено, что электропроводность пленок сополимеров демонстрирует зависимость от содержания анилина в их структуре.

### 3.3 Антибактериальная активность производных полианилина **PANI-1-PANI-5** и полииндола **PIn-1-PIn-5**<sup>2</sup>

Исследование антибактериальной активности синтезированных полимеров проводилось *in vitro* с использованием диско-диффузионного метода против грамположительных *Bacillus subtilis* и грамотрицательных *Pseudomonas aureofaciens* бактерий. Исходный полимер **PANI-1** показал значительную активность, подавляя рост *B. subtilis* на 35.7 мм и *Ps. aureofaciens* на 26.7 мм. Введение метильной группы в структуру полимера (**PANI-2** и **PANI-3**) привело к снижению биоцидного эффекта, особенно в отношении *B. subtilis*. Напротив, присутствие метоксигруппы в полимерах **PANI-4** и **PANI-5** существенно усилило антибактериальные свойства, обеспечивая подавление

<sup>2</sup> Выражаю признательность к.т.н. Василовой Л.Я. (УГНТУ) за помощь в исследовании антибактериальной активности синтезированных нами соединений

роста *B. subtilis* на 43.3 мм и *Ps. aureofaciens* на 50.3 мм для **PANI-4**, и на 41.3 мм и 49.3 мм соответственно для **PANI-5**. Полииндолы **PIn-1-PIn-5** также проявили антибактериальную активность. Метоксипроизводные полииндолы (**PIn-4** и **PIn-5**) показали более выраженное действие, подавляя рост *B. subtilis* на 15.3 мм и 23.3 мм, а *Ps. aureofaciens* на 22.0 мм и 30.7 мм соответственно (Таблица 8). Результаты показали, что полианилиновые производные в целом являются более эффективными антибактериальными соединениями по сравнению с полииндолными. Введение метильной группы, как правило, снижало, а метоксильной – значительно усиливало антибактериальную активность. Все исследуемые полимеры демонстрировали большее бактерицидное действие на грамотрицательные бактерии по сравнению с грамположительными.

Таблица 8 – Зона ингибирования полимерами **PANI-1-PANI-5** и **PIn-1-PIn-5** грамположительных и грамотрицательных бактерий

Полимер	Зона ингибирования (мм)	
	<i>B. subtilis</i>	<i>Ps. aureofaciens</i>
<b>PANI-1</b>	35.7±1.5	26.7±1.5
<b>PANI-2</b>	18.3±0.6	25.0±1.0
<b>PANI-3</b>	17.3±0.6	20.7±2.1
<b>PANI-4</b>	43.3±0.6	50.3±0.6
<b>PANI-5</b>	41.3±0.6	49.3±0.6
<b>PIn-1</b>	-	19.6±0.6
<b>PIn-2</b>	-	21.6±1.1
<b>PIn-3</b>	-	16.3±0.6
<b>PIn-4</b>	15.3±1.1	22.0±1.0
<b>PIn-5</b>	23.3±1.5	30.7±0.6

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы проведено комплексное физико-химическое исследование новых производных полианилина, полииндолов и их сополимеров. Впервые разработан эффективный метод получения ряда новых *N*-производных полианилина и сополимеров, основанный на простом подходе окислительной полимеризации. Разработанный подход полимераналогичных превращений открыл путь к созданию полииндолов и сополимеров, содержащих индолные и анилиновые фрагменты, что представляет собой значительный вклад в химию сопряженных полимеров.

Детальное изучение физико-химических свойств синтезированных соединений выявило ряд ценных характеристик. Особое внимание уделено адсорбционным свойствам полииндолов, которые продемонстрировали высокую эффективность в отношении как анионных, так и катионных красителей. Учитывая новизну полученных структур полииндолов, перспективным направлением является дальнейшее изучение их адсорбционной способности в отношении ионов тяжелых металлов. Обнаруженная фотопроводимость этих соединений открывает возможности для их применения в органической электронике, подчеркивая актуальность и практическую значимость проделанной работы.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены физико-химические свойства новых *N*-производных полианилина. Установлено, что наличие и характер заместителей оказывают существенное влияние на их физико-химические свойства. Незамещенный по ароматическому кольцу *N*-

полиалкениланилин растворяется лишь в высокополярных средах (ДМСО, ДМФА, *N*-МП). Введение метильных и метоксильных групп в ароматическое ядро расширяет растворимость, делая полимеры доступными для среднеполярных растворителей. Морфологический анализ выявил, что незамещенные и метоксилированные полимеры формируют сферические наночастицы, тогда как метилированные производные образуют листообразные структуры. Термическая стабильность до 400 °С указывает на высокую устойчивость материалов.

2. Путем полимераналогичного превращения поли[*N*-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)анилинов] синтезирован ряд новых полииндолов с выходом 90-95%. Сравнительный анализ показал, что полученные полииндолы обладают более высокой термостабильностью по сравнению с исходными производными ПАНИ. Морфология полииндолов характеризуется плотной однородной структурой. Наблюдается зависимость растворимости полииндолов от их структуры, аналогично исходным ПАНИ. Отсутствие заместителей в полииндольном ядре приводит к нерастворимости в органических растворителях. Однако, введение метильных и метоксильных заместителей в ароматическое ядро полииндолов повышает их растворимость, обеспечивая их растворение в полярных растворителях (ДМФА, ДМСО).

3. Сополимеры, синтезированные из анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина, показали, что их растворимость, морфология, фотопроводящие, сенсорные и электрохимические свойства зависят от мольного соотношения *орто*-замещенного сомономера. Аналогичная тенденция наблюдалась и в модифицированных сополимерах, содержащих фрагменты анилина и индола, после химической трансформации поли(анилин-*со*-2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилинов).

4. Производные полииндола изучены в качестве адсорбентов для удаления как анионных (метилоранжевый (МО)), так и катионных (метиленовый синий (МС)) красителей из водных растворов. Оптимальные значения pH для адсорбции МО и МС составляют 7 и 7-12, соответственно. Адсорбция следует модели Ленгмюра, а кинетика – уравнению псевдвторого порядка. Максимальная адсорбционная емкость производных полииндола для МС ( $q_m = 46.0-87.2$  мг/г) более чем в два раза превышает аналогичный показатель для МО ( $q_m = 18.4-22.5$  мг/г), что обусловлено усиленным электростатическим взаимодействием между катионным красителем МС и отрицательно заряженными атомами азота полииндола. Полимер **PIн-5** сохраняет >57% эффективности после 5 циклов адсорбции-десорбции.

5. Применение сополимеров **P1-P4** для удаления метилового оранжевого из водных растворов показало эффективность до 99.3% при оптимальных физико-химических условиях (дозировка (0.01 г), время контакта (480 мин), pH (~7), концентрация красителя (20 мг/л), температура (25 °С)). Данные адсорбции описываются моделью Ленгмюра ( $R^2 = 0.977-0.999$ ), указывающей на монослойную адсорбцию, и кинетикой псевдвторого порядка ( $k_2 = 0.0003-0.0028$  г/мг·мин), характерной для хемосорбции. Термодинамический анализ ( $\Delta G^\circ = -52.2-(-24.3)$  кДж/моль) свидетельствует о спонтанном характере процесса. Максимальная адсорбционная емкость сополимеров **P1-P4** составила 108.6-147.3 мг/г, при этом сополимеры сохранили высокую эффективность после 5 циклов регенерации.

6. Изучена возможность практического применения синтезированных сопряженных полимерных материалов:

а) Исследована фотопроводимость *N*-замещенных полианилинов, полииндолов и сополимеров. Установлено, что облучение образцов излучением с длиной волны 365 нм приводит к увеличению проводимости: полианилины демонстрируют значение ~11500 нА, полииндолы – ~5500 нА, а сополимеры – ~40000 нА.

б) Проведена оценка антибактериальной активности *in vitro* синтезированных *N*-замещенных полианилинов и полииндолов. Полимерные соединения производных полианилина и полииндола, содержащие метоксильную группу, проявляют наибольшую антибактериальную активность в отношении исследованных штаммов.

## Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

*Статьи в ведущих рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:*

1. **Usmanova G. S.** Removal of Anionic Methyl Orange Dye from Water by Poly[2-methyl-1*H*-indole] Derivatives: Investigation of Kinetics and Isotherms of Adsorption / **Usmanova G.S.**, Latypova L.R., Mustafin A.G. // The Journal of Physical Chemistry B. – 2024. – V. 128, № 17. – P. 4195-4207.

2. Latypova L.R. Synthesis and characterization of N-substituted polyanilines and polyindoles and their antibacterial activity / Latypova L.R., **Usmanova G.S.**, Vasilova L.Y., Zorin V.V., Mustafin A.G. // Chemical Papers. – 2022. – V. 77, № 1. – P. 473-483.

3. **Usmanova G.S.** Synthesis and investigation of polymers containing aniline and indole fragments / Usmanova G.S., Latypova L.R., Andriianova A.N., Salikhov S.M., Mustafin A.G. // Materials Today Communications. – 2023. – V. 36. – P. 106893.

4. **Usmanova G.S.** Preparation of copolymers based on aniline and 2[2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl]aniline and their application for the removal of methyl orange from aqueous solutions / Usmanova G.S., Latypova L.R., Yusupova A.R., Mustafin A.G. // Journal of Polymers and the Environment. – 2025. – V. 33, № 3. – P. 1585-1600.

5. **Usmanova G.S.** Synthesis and characterization of polyindole derivatives for removal of organic dyes: Methyl orange and Methylene blue / Usmanova G.S., Aznabaeva M.R., Latypova L.R., Mustafin A.G. // ACS Applied Polymer Materials. – 2025. – V. 143, № 6. – P. e58166.

6. Latypova L.R. Synthesis of N-alkyl- and N-alkenyl-substituted polyanilines. Properties and antibacterial activity study / Latypova L.R., **Usmanova G.S.**, Vasilova L.Y., Andriianova A.N., Salikhov S.M., Zorin V.V., Mustafin A.G. // Journal of Polymer Research. – 2023. – V. 30, № 8. – P. 315.

7. Latypova L.R. Influence of copolymer composition on the properties of soluble poly (aniline-co-2-[2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl] aniline)s / Latypova L.R., Andriianova A.N., **Usmanova G.S.**, Salikhov R.B., Mustafin A.G. // Polymer International. – 2023. – V. 72, № 4. – P. 440-450.

8. Mustafin A.G. Poly [N-(2-chloroprop-2-en-1-yl) aniline]s: Synthesis, polymer analogous reaction, and Physicochemical Properties / Mustafin A.G., Latypova L.R., Andriianova A.N., **Usmanova G.S.** // Polymer Chemistry. – 2021. – V. 12, № 39. – P. 5650-5661.

*Свидетельства о регистрации электронных ресурсов, патентов:*

9. Патент Российской Федерации 2813633, МПК C08F 8/48. Способ получения поли(2-этил-3-метилиндола) / Л.Р. Латыпова, **Г.С. Усманова**, А.Н. Андриянова, А.Г. Мустафин; заявитель и патентообладатель ФГБНУ УФИЦ РАН. – № 2022127921; заявлен. 27.10.2022; опубл. 14.02.2024, Бюл. №5. – 5 с.

**Тезисы и материалы 17 докладов на международных и российских конференциях**