

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Усмановой Гульсум Салаватовны
на тему: «Физико-химические свойства новых производных полииндола
и его сополимеров и потенциал возможностей применения»
по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Актуальность темы. Диссертационная работа Усмановой Г.С. посвящена разработке новых подходов к синтезу и исследованию физико-химических свойств полииндолов и их сополимеров, представляющих собой класс электропроводящих полимеров, которые находят всё более широкое применение в органической электронике, сорбционной очистке воды, сенсорике и биомедицине. Существующие методы получения полииндолов (химическая и электрохимическая полимеризация, межфазный синтез) зачастую характеризуются низким выходом, трудностью контроля структуры и ограниченной растворимостью продуктов. В связи с этим поиск новых путей синтеза, особенно основанных на полимераналогичных превращениях, является безусловно актуальным. Предложенный автором метод внутримолекулярной циклизации N-хлораллильных производных полианилина позволяет получать полииндолы с не описанным ранее 1,5-присоединением мономерных звеньев, что представляет собой значительный прогресс в химии сопряжённых полимеров. Кроме того, работа включает комплексное изучение адсорбционных, сенсорных и антибактериальных свойств полученных материалов, что соответствует современным тенденциям создания многофункциональных полимерных систем.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, представленных в диссертационной работе Усмановой Гульсум Салаватовны, обеспечивается совокупностью следующих факторов.

Все синтезированные соединения (N-замещённые полианилины PANI-1 – PANI-5, полииндолы PIn-1 – PIn-5, сополимеры P1 – P9 и продукты их циклизации S1 – S9) получены с применением воспроизводимых методик (окислительная полимеризация, полимераналогичные превращения в полифосфорной кислоте). Структура и состав каждого соединения доказаны совокупностью независимых физико-химических методов: ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии (включая двумерные эксперименты COSY, HSQC, HMBC), ИК-спектроскопии, УФ-видимой спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и элементного анализа. Такое сочетание методов исключает неоднозначную интерпретацию строения.

Все экспериментальные данные получены на сертифицированном оборудовании. Адсорбционные исследования проведены с использованием стандартных протоколов (определение pH_{ZPC} , кинетические и равновесные эксперименты, обработка изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха). Антибактериальная активность оценена диско-диффузионным методом с использованием референтных штаммов микроорганизмов. Все методики соответствуют принятым в физической химии полимеров стандартам.

Каждый эксперимент (синтез, спектральное измерение, адсорбционный тест) проведён не менее трёх раз. В диссертации приведены среднеарифметические значения и, в ряде случаев, стандартные отклонения (например, S.D. в таблицах кинетических и изотермических параметров). Достоверность кинетических и равновесных моделей оценивалась по коэффициентам регрессии R^2 и стандартному отклонению (S.D., %). Сравнение линейного и нелинейного методов моделирования позволило обоснованно выбрать модель псевдвторого порядка и изотерму Ленгмюра как наиболее адекватные для описания адсорбции.

Автор обоснованно использует теоретические модели: для описания адсорбции, в частности изотермы Ленгмюра (мономолекулярная адсорбция на энергетически однородной поверхности) и Фрейндлиха (гетерогенная поверхность), а для кинетики модели псевдопервого и псевдвторого порядка. Термодинамический анализ для расчёта ΔG° , ΔH° , ΔS° проведён с учётом температурной зависимости константы равновесия. Электрохимические свойства интерпретированы в рамках стандартной модели редокс-процессов в проводящих полимерах (образование поляронов и биполяронов).

Основные положения диссертации докладывались на 17 российских и международных конференциях (в том числе на специализированных форумах по органической электронике и химии полимеров), что предполагает обсуждение результатов с научным сообществом. Результаты опубликованы в 8 статьях в журналах из баз Web of Science и Scopus (включая *The Journal of Physical Chemistry B*, *Polymer Chemistry*, *Materials Today Communications* и др.), что свидетельствует о прохождении независимого рецензирования.

Все выводы логически вытекают из представленных в работе экспериментальных данных. Например, вывод о зависимости растворимости от природы заместителя (стр. 59, табл. 2.1) подкреплён прямыми наблюдениями; вывод о преимущественной адсорбции катионного красителя

– сопоставлением адсорбционной ёмкости и данных о заряде поверхности (pH_{ZPC}). Противоречия между разными сериями экспериментов отсутствуют.

Таким образом, обоснованность и достоверность научных положений и выводов диссертационной работы Усмановой Г.С. не вызывают сомнений и соответствуют высоким требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Научная новизна. Работа обладает высокой степенью научной новизны.

Впервые синтезирован ряд новых N-хлораллильных производных полианилина (PANI 1 – PANI 5) с различными заместителями в бензольном кольце, и на их основе методом внутримолекулярной циклизации в среде полифосфорной кислоты получены новые поли[2-метил-1*H*-индолы] с 1,5-присоединением мономерных звеньев (PIn-1 – PIn-5). Установлено, что данный подход обеспечивает высокий выход (90–95 %) и позволяет сохранять длину полимерной цепи.

Впервые синтезированы и охарактеризованы сополимеры анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (P1 – P9), а после их циклизации – сополимеры, содержащие одновременно анилиновые и индольные фрагменты (S1 – S9). Показано, что соотношение сомономеров определяет растворимость, морфологию, электрохимические и фотопроводящие свойства.

Впервые детально изучена адсорбция анионного (метилоранжевый) и катионного (метиленовый синий) красителей на полученных полииндолах и сополимерах. Установлено, что адсорбция подчиняется модели Ленгмюра и кинетике псевдвторого порядка; для полииндолов максимальная ёмкость по метиленовому синему достигает 87 мг/г, а для сополимеров по метиленовому синему до 147 мг/г. Показана возможность регенерации адсорбентов в течение нескольких циклов.

Обнаружена фотопроводимость синтезированных полимеров (рост тока при облучении 365 нм), а также сенсорная чувствительность к влажности и парам аммиака, что открывает перспективы их использования в газовых сенсорах.

Впервые оценена антибактериальная активность полученных N замещённых полианилинов и полииндолов в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий. Показано, что введение метоксигрупп существенно усиливает бактерицидное действие.

Практическая значимость работы состоит в создании новых эффективных сорбентов для удаления органических красителей из водных растворов, разработке резистивных сенсоров влажности и аммиака на основе тонких плёнок сополимеров, а также в получении материалов с антибактериальными свойствами, которые могут быть использованы для защиты поверхностей от микробной контаминации.

Краткая характеристика основного содержания диссертации. Диссертация изложена на 169 страницах машинописного текста, состоит из введения, трёх глав (литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть), заключения, выводов и списка литературы (189 наименований). Работа содержит 15 схем, 24 таблицы и 61 рисунок. Оформление соответствует требованиям ВАК. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

По материалам диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых журналах из баз Web of Science и Scopus, получен 1 патент РФ, а также 17 тезисов докладов на российских и международных конференциях, что подтверждает высокий уровень апробации работы.

Оценка публикаций и соответствие автореферату

По материалам диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, 1 патент РФ на изобретение, а также 17 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях. Публикации полностью отражают основные положения диссертации и соответствуют требованиям Положения о присуждении учёных степеней.

Автореферат диссертации адекватно и полно отражает содержание диссертационной работы, структура автореферата логична, в нём приведены все основные результаты и выводы. Замечаний по автореферату нет.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

Несмотря на общее высокое качество работы, при её рецензировании возник ряд вопросов и замечаний:

1. В главе 2.1.1 при описании синтеза N замещённых полианилинов приводятся молекулярно массовые характеристики только для PANI-1 ($M_w \approx 1179$), тогда как для PANI-2 – PANI-5 значения M_w получены, но не приведены в тексте (указано лишь, что они составляют 52500 и 79404 г/моль для двух образцов). Каковы конкретные значения M_w и полидисперсность для каждого из пяти полимеров? Являются ли эти значения усреднёнными по нескольким синтезам?

2. При интерпретации адсорбции метиленового синего на полииндолах автор предполагает преобладающую роль электростатического взаимодействия катионного красителя с отрицательно заряженными атомами азота полимера (стр. 96–97). Однако из данных по определению pH_{ZPC} (стр. 91) следует, что для PIn-1 $pH_{ZPC} = 7.1$, а для PIn-4 и PIn-5 pH_{ZPC} лежит в щелочной области (до 11.7). Не противоречит ли это предположению о преимущественном анионном характере поверхности при pH 7–12? Не могли бы Вы пояснить, какой вклад вносят π - π стэкинг и водородные связи?

3. В разделе 2.3.1.2 для сополимеров P1-P4 при описании адсорбции метилового оранжевого максимальная сорбционная ёмкость q_m по модели Ленгмюра составляет от 86 до 147 мг/г. Однако в таблицах 2.16 и 2.17 значения q_m , полученные линейным и нелинейным методами, различаются в 1.2–2 раза (например, для P1: 86.2 по сравнению с 108.6 мг/г). Почему был выбран нелинейный метод как основной (табл. 2.17) и как оценивалась статистическая значимость различий?

4. В работе исследована антибактериальная активность только пяти исходных N замещённых полианилинов и пяти полииндолов. Было бы интересно сравнить активность сополимеров S1-S9, содержащих фрагменты анилина и индола, поскольку они сочетают свойства обоих типов полимеров. Планируются ли такие исследования в будущем?

5. По тексту встречаются технические погрешности: в оглавлении и некоторых местах нарушена нумерация подразделов (например, пункт 1.2.2.3 – неверный номер после 1.2.1.2)

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Общее заключение. Диссертация Усмановой Гульсум Салаватовны является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи – разработки эффективного метода синтеза полииндолов и их сополимеров с заданными физико-химическими свойствами, а также установления закономерностей их адсорбционного, сенсорного и антибактериального поведения.

Работа по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, достоверности и обоснованности выводов полностью соответствует требованиям п. 9–11, 13–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

