

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 01 июля 2026 г. № 184

О присуждении Усмановой Гульсум Салаватовне, гражданке Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические свойства новых производных полииндола и его сополимеров и потенциал возможностей применения» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 29 апреля 2026 г. (протокол заседания № 170) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом № 370/нк от 20 декабря 2018 г.).

Соискатель – Усманова Гульсум Салаватовна, 1998 года рождения, в 2022 году окончила химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» с присвоением квалификации «Магистр». В период подготовки диссертации с 01.09.2022 по 10.03.2026 соискатель Усманова Гульсум Салаватовна обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий». С ноября 2020 года работает в лаборатории органических функциональных материалов Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, где была принята на должность инженера. С февраля 2023 года по настоящее время занимает должность младшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии и химической экологии Федерального бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и в лаборатории органических функциональных материалов Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного

учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – Мустафин Ахат Газизьянович, доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия), 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 (02.00.04 - Физическая химия), профессор кафедры физической и органической химии технологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»;

Фролова Любовь Анатольевна – кандидат химических наук (02.00.04 - Физическая химия), ведущий научный сотрудник отдела кинетики и катализа, и.о. заведующей лабораторией молекулярной и гибридной электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук **дали положительные отзывы на диссертацию.**

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Усмановой Гульсум Салаватовны «Физико-химические свойства новых производных полииндола и его сополимеров и потенциал возможностей применения» представляет собой законченное научное исследование, в котором на основании выполненных автором исследований решена научная задача по синтезу новых производных поли[2-метил-1*H*-индолов] и его сополимеров с 1,5-присоединением мономерных звеньев и исследованию их физико-химических свойств. Представленная работа по своей актуальности тематики, научной новизне, значению для науки и практики, объему и уровню соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Усманова Гульсум Салаватовна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ) в своем положительном отзыве, подписанным Носовой Эмилией Владимировной, доктором химических наук (02.00.03 – Органическая химия), профессором кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института УрФУ и Русиновым Владимиром Леонидовичем, член-корреспондентом РАН, доктором химических наук (02.00.03 – Органическая химия), заведующим кафедрой органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института УрФУ, указала, что диссертационная работа Усмановой Гульсум Салаватовны «Физико-

химические свойства новых производных полииндола и его сополимеров и потенциал возможностей применения» соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия и представляет собой актуальную, логически завершённую научно-квалификационную работу, творческую и содержательную. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют важное значение для науки и практики. Выводы и положения работы достоверны и обоснованы. В заключении отмечается, что диссертация соискателя Усмановой Гульсум Салаватовны «Физико-химические свойства новых производных полииндола и его сополимеров и потенциал возможностей применения» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Усманова Гульсум Салаватовна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 26 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе 8 статей в научных рецензируемых изданиях, индексируемых Web of Science (Clarivate Analytics) и Scopus (Elsevier), тезисы 17 докладов на международных и российских конференциях и 1 патент. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы, представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, выносимые на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем учёной степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Usmanova, G. S. Removal of Anionic Methyl Orange Dye from Water by Poly[2-methyl 1H indole] Derivatives: Investigation of Kinetics and Isotherms of Adsorption / G.S. Usmanova, L.R. Latypova, A.G. Mustafin // 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 / L.R. Latypova, G.S. Usmanova, L.Y. Vasilova, V.V. Zorin, A.G. Mustafin // Chemical Papers. – 2022. – V. 77, № 1. – P. 473-483.
3. Usmanova, G. S. Synthesis and investigation of polymers containing aniline and indole fragments / G.S. Usmanova, L.R. Latypova, A.N. Andriianova, S.M. Salikhov, A.G. Mustafin // 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 / G.S. Usmanova, L.R. Latypova, A.R. Yusupova, A.G. Mustafin // 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 / G.S. Usmanova, M.R.

- Aznabaeva, L.R. Latypova, A.G. Mustafin // Journal of Applied Polymer Science. – 2025. – V. 143, № 6. – P. e58166.
6. Latypova, L.R. Synthesis of N alkyl and N alkenyl substituted polyanilines. Properties and antibacterial activity study / L.R. Latypova, G.S. Usmanova, L.Y. Vasilova, A.N. Andriianova, S.M. Salikhov, V.V. Zorin, A.G. Mustafin // 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 / L.R. Latypova, A.N. Andriianova, G.S. Usmanova, R.B. Salikhov, A.G. Mustafin // 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 / A.G. Mustafin, L.R. Latypova, A.N. Andriianova, G.S. Usmanova // Polymer Chemistry. – 2021. – V. 12, № 39. – P. 5650-5661.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов от:

доктора технических наук (05.11.07 - Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы), профессора, профессора кафедры радиофотоники и микроволновых технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ» Сахабутдинова Айрата Жавдатовича; кандидата физико-математических наук (02.00.04 - Физическая химия), директора Института физики, математики, цифровых и нанотехнологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» Юсупова Азата Равилевича; доктора технических наук (05.17.07 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), профессора, заведующего кафедрой физической и органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Бадиковой Альбины Дарисовны; доктора химических наук (02.00.21 – Химия твердого тела), доцента, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук Уварова Николая Фавстовича; доктора физико-математических наук (02.00.04 - Физическая химия), главного научного сотрудника лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук Тамеева Алексея Раисовича.

В положительных отзывах ведущей организации и на автореферат диссертации имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. В автореферате и диссертации некоторые ссылки в списке литературы приведены не в полном соответствии с ГОСТ (имеются ошибки в оформлении).
2. На стр. 22 (1 строка после схемы 1.3) диссертантом ошибочно указано, что электроспиннинг является методом синтеза полииндолов. На самом деле данная техника используется с целью влияния на организацию волокон уже полученного полимера (в данном случае полииндола)
3. В тексте диссертации встречаются несогласованные предложения: стр. 34, 1 строка после рисунка 1.9 и т.д.
4. Присутствуют неудачные выражения и термины: стр. 34 «фтор- и бром-заместители», «хлорзаместитель»; стр. 40 «электропряденный»; стр. 76, 7 строка снизу «поглощение ...становится все слабее и слабее..» (правильно: постепенно снижается)
5. Рисунок 2.9 малоинформативен;
6. Значения M_n и M_w диссертант представляет в г/моль. Более употребимо обозначение в дальтонах (Да)
7. Согласно диссертанту, определение молекулярной массы PANI-1, а также полииндолов методом ГПХ (стр. 64) оказалось затруднительным из-за их низкой растворимости в ТГФ. Не рассматривалась ли диссертантом проведение экспериментов с использованием ДМФА в качестве растворителя?
8. На стр. 91 текста диссертации написано «В экспериментах с МО использовали навеску 80 мг адсорбента, в то время как для МС масса адсорбента варьировалась в пределах 30-40 мг». Почему такая разница? Как обосновываете выбор разных дозировок?
9. В таблице 2.10 (стр. 95) для некоторых образцов при адсорбции МО коэффициент регрессии модели псевдопервого порядка составляет всего 0.544. Это очень низкий коэффициент, указывающий на то, что модель вообще не работает. Не говорит ли это о том, что механизм адсорбции МО на полииндолах принципиально отличается от того, что вы предполагаете? Почему вы всё равно рассматриваете эту модель?
10. На стр. 105 написано, что образцы P5–P9 демонстрируют более низкую эффективность по сравнению с другими исследованными материалами. Каковы основные структурные или физико-химические причины этого явления?
11. Рассматривалась ли применимость полученных полимеров для абсорбирования нейтральных молекул, например, нитросоединений, тетрациклиновых антибиотиков, антрахиноновых красителей и др.?
12. В автореферате достаточно широко представлены возможные области применения синтезированных материалов, однако сравнительный анализ с наиболее близкими известными материалами в ряде случаев представлен недостаточно развернуто.
13. В тексте автореферата имеются отдельные редакционно-грамматические неточности и неудачные формулировки. Например, на последней странице встречается опечатка «Основное содержание работы», а в ряде мест

используются неоднородные обозначения соединений и диапазонов, что требует дополнительной унификации при окончательном оформлении текста.

14. В работе представлены результаты исследований сенсорных свойств полимерных пленок PANI-1, PANI-2, PANI-4 и сополимеров P1-P5 по которым сложно сделать вывод из-за отсутствия сведений об эксперименте. И в случае полимеров и сополимеров сложно сопоставить результаты при нулевых значениях влажности и концентрации паров аммиака (разница в 100 раз, рисунок 18,а,б). В частности приводится анализ влияния концентрации паров NH_3 , для сополимеров P1-P5, указывая, что «проводимость образцов снижается вследствие их дедопирования, однако этот процесс осложняется параллельной деградацией полимера из-за окисления и влияния влажности», в то же время на данных по влиянию влажности можно наблюдать совершенно другую тенденцию по увеличению проводимости. Кроме того, начальные параметры по проводимости в обоих экспериментах отличаются по выходным данным по проводимости. На рисунке 19 для P1 проводимость составляет ~ 2 нСм (при 0 мг/м³), а на рисунке 20 для P1 составляет ~ 0 нСм (при 0%).
15. В тексте встречаются грамматические ошибки «полимеранологичном превращении» (стр. 6), пленка материала S-6 (стр.14), «содержание» (стр.24).
16. В списке публикаций (стр. 24) допущена ошибка: указанное название журнала «Journal of Applied Polymer Science» не соответствует действительному (ACS Applied Polymer Materials)
17. В работе большое внимание уделено адсорбции полученных материалов. Вы изучали адсорбцию только двух модельных красителей (МО и МС). Являются ли они репрезентативными маркерами, и как наличие в сточных водах посторонних электролитов и органических примесей повлияет на селективность и адсорбционную емкость разработанных сорбентов?
18. В автореферате приведено сравнение значений фототока в пленках полимеров и сополимеров, при этом условия измерения фотопроводимости представлены фрагментарно. По этой причине не ясно, насколько эти условия и строение образцов (толщина пленок, облучаемая площадь образцов, электроды и напряженность электрического поля) для разных полимеров были одинаковые.

Соискатель Усманова Гульсум Салаватовна ответила на все замечания, указанные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат диссертации.

При ответе соискатель согласился с замечаниями 1-5, 12-13, 15-16. На остальные ответила и привела собственную аргументацию (вопросы 6-11, 14, 17-18):

Ответ на вопрос 6. С замечанием согласна, действительно, в литературе используют дальтоны. В работе мы использовали единицы г/моль, не противоречащие международной системе единиц. Однако численные значения при этом полностью эквивалентны, например, $M_w = 67268$ г/моль = 67268 Да.

Ответ на вопрос 7. Нет, не проводилось.

Ответ на вопрос 8. Разная дозировка выбрана на основании предварительных экспериментов по оптимизации. Для МО при дозировке 80 мг достигается максимальное удаление (99%), при меньших дозировках эффективность ниже. Для МС оказалось достаточно 30-40 мг для достижения аналогичной эффективности (98%).

Ответ на вопрос 9. Действительно, для некоторых образцов (например, PIn-3 при адсорбции МО) коэффициент регрессии модели псевдопервого порядка составляет 0.544, что свидетельствует о неприменимости этой модели. Этот результат показывает, что адсорбция МО на этих образцах не подчиняется модели псевдопервого порядка. Мы включили эти данные, чтобы показать, что мы проверяли обе модели, и только псевдовторой порядок даёт приемлемые коэффициенты регрессии.

Ответ на вопрос 10. Да, действительно, образцы P5-P9 демонстрируют более низкую эффективность. Это связано с изменением их структуры. Как показывают спектры УФ на рисунке 2.12 диссертации, с ростом доли объемного замещенного сомономера происходит ослабление полосы поглощения в области 600 нм, указывающее на снижение концентрации хиноидных фрагментов в полимерной цепи. Как раз именно иминные группы в хиноидных фрагментах являются основным центром для взаимодействия с красителем.

Ответ на вопрос 11. Нет, не рассматривалась.

Ответ на вопрос 14. МО и МС действительно являются классическими модельными соединениями, представляющими два основных класса текстильных и промышленных красителей (анионный и катионный). Изучение их адсорбции – это необходимый фундаментальный этап для установления закономерностей «структура-свойство» и механизмов. Перспективным направлением дальнейших исследований является изучение адсорбции ионов тяжелых металлов. Что касается реальных стоков, то действительно они содержат, как и различные соли, так и органические примеси. В рамках диссертационного исследования были проведены эксперименты по адсорбции в присутствии соли NaCl. В результате мы наблюдали некоторое снижение емкости при увеличении концентрации соли.

Ответ на вопрос 17. С замечание согласна. Начальные параметры по проводимости в случае определения влажности и обнаружения паров аммиака отличаются из-за разного приложенного напряжения. Поскольку проводимость зависит в том числе от приложенного напряжения, то в экспериментах по изучению влияния аммиака оно имело большее значение, чем в случае определения влажности. При одинаковых значениях напряжения в указанных экспериментах, по-видимому, сложно выявить наблюдаемое снижение проводимости.

Ответ на вопрос 18. С замечанием согласна, в автореферате условия измерения фотопроводимости представлены частично. Условия измерения были максимально стандартизированы: одинаковая скорость центрифугирования (800 об/мин), время (2 мин), геометрия контактов (квадрат 5×5 мм), длина волны облучения (365 нм).

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна, достоверность сделанных выводов, практическая значимость, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а также то, что автор диссертационной работы, Усманова Гульсум Салаватовна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук (02.00.04 - Физическая химия), профессор, профессор кафедры физической и органической химии технологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» **Борисов Иван Михайлович** является авторитетным исследователем, область научных интересов которого: кинетика и механизм радикально-цепных процессов, что соответствует вопросам, рассмотренным в диссертационной работе Усмановой Гульсум Салаватовны.

Кандидат химических наук (02.00.04 - Физическая химия), ведущий научный сотрудник отдела кинетики и катализа, и.о. заведующей лабораторией молекулярной и гибридной электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук **Фролова Любовь Анатольевна** является специалистом в области разработки различных типов тонкопленочной электроники.

Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в течении нескольких лет на высоком уровне проводятся исследования в области химии материалов, сопряженных полимеров.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлены физико-химические свойства (растворимость, морфология, термическая стабильность, фотопроводимость, сенсорные характеристики) новых поли[*N*-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)анилинов], базовых соединений для полимераналогичных превращений.

найденны взаимосвязи «структура-свойство» для сополимеров анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина. Показано, что с уменьшением содержания анилина наблюдается улучшение растворимости, снижение электропроводности, повышение термостабильности, а также переход от сферической структуры в неправильную округлую морфологию, обусловленный стерическими факторами объемных заместителей. Увеличение доли замещенного сомономеров приводит к

уменьшению удельной площади поверхности (с 50.94 до 6.77 м²/г), что вызывает снижение адсорбционной способности по отношению к метиловому оранжевому.

определены физико-химические свойства новых синтезированных поли[2-метил-1*H*-индолов] и установлены корреляции этих свойств с их молекулярной структурой, в частности, введение метильных и метоксильных групп способствовало улучшению растворимости и повышению фотопроводимости.

осуществлена химическая модификация сополимеров анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина, в результате которой получены полимеры, содержащие как анилиновые, так и индольные фрагменты. Образцы с преобладанием индольных звеньев характеризуются повышением термостабильности, морфологией в виде агломерированных и хорошо взаимосвязанных частиц, а также увеличением фотопроводимости.

проведена количественная оценка адсорбционных характеристик полученных производных полииндола, а также сополимеров анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина по отношению к анионному метиловому оранжевому (МО) и катионному метиленовому синему (МС). Максимальная адсорбционная емкость по отношению к МО для производных полииндола и сополимеров составила 18.4-22.5 мг/г и 108.6-147.3 мг/г, соответственно, по отношению к МС для производных полииндола – 46.0-87.2 мг/г;

построены кинетические модели, описывающие скорость адсорбции красителей на поверхности синтезированных полимеров; установлено, что процесс описывается моделью псевдвторого порядка.

определены равновесные изотермы адсорбции в рамках модели Ленгмюра, что позволило предположить механизм монослойной адсорбции, реализуемый за счет электростатических взаимодействий и π - π взаимодействий между ароматическими кольцами молекулы красителя и фрагментами полимерной цепи;

рассчитаны термодинамические параметры адсорбции красителей в интервале температур 298-323 К. Значения изменения свободной энергии Гиббса при адсорбции МО для сополимеров составили -56.6-(-24.3) кДж/моль, для производных полииндола -15.3-(-1.9) кДж/моль (МО) и -22.8-(-5.8) кДж/моль (МС), свидетельствующие о самопроизвольном характере процесса.

обнаружена антибактериальная активность синтезированных полимеров по отношению к грамположительным (*B. Subtilis*) и грамотрицательным (*Ps. Aureofaciens*) бактериям.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что получены сведения о взаимосвязи между структурой и физико-химическими свойствами новых производных полииндола и сополимеров анилина, включая их электронные спектры, поверхностные характеристики, адсорбционную способность, фотопроводимость и антибактериальную активность. Установлены закономерности, определяющие чувствительность полимерных плёнок к влажности и аммиаку, а также их способность к эффективной адсорбции анионных и катионных красителей

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что:

созданы полимерные пленки на основе новых поли[*N*-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)анилинов] и сополимеров анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина для определения влажности и обнаружения паров аммиака, перспективные для разработки химических сенсоров;

обнаруженное свойство фотопроводимости для производных поли[2-метил-1*H*-индола] и сополимеров поли(анилин-со-2-этил-3-метил-1*H*-индола) **позволяет** использовать полученные материалы в органической фотоэлектронике, в том числе в качестве фотодетекторов и активных слоёв солнечных элементов;

разработаны эффективные адсорбенты для очистки сточных вод на основе поли[2-метил-1*H*-индолов], проявляющие высокую адсорбционную способность по отношению к анионным и катионным красителям, а также на основе сополимеров анилина, эффективно удаляющих метиловый оранжевый;

выявлена антибактериальная активность поли[2-метил-1*H*-индолов], открывающая возможности для создания антимикробных покрытий и биоцидных материалов

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

для экспериментальных работ по синтезу и очистке соединений, контролю хода реакции и чистоты продуктов, по исследованию состава и структуры полученных образцов использовали комплекс методов, включающий тонкослойную и газожидкостную хроматографию, спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ультрафиолетовую (УФ) и инфракрасную (ИК) спектроскопию, масс-спектрометрию и элементный анализ. Для исследования физико-химических свойств материалов, таких как молекулярно-массовое распределение, термостабильность, морфология и размер частиц, электрохимическое поведение и характеристики поверхности, применяли методы гель-проникающей хроматографии, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии и лазерной дифракции, циклической вольтамперометрии, а также низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Теоретическая часть работы построена на известных данных и фактах, согласующихся с ранее опубликованными материалами по теме диссертации;

идея работы заключается в разработке методологии получения и исследовании физико-химических свойств новых производных полииндола и его сополимеров, синтез которых основан на полимераналогичном превращении с использованием внутримолекулярной циклизации, а также в выявлении их потенциальных областей практического применения

использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением современных систем сбора и обработки информации (электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (Clarivate Analytics)).

Личный вклад соискателя состоит 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, а также представлении результатов на научных конференциях.

В ходе защиты и обсуждения диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания и вопросы**:

1. Почему в таблице 2.3 на стр. 69 расчетные значения E_g в несколько раз превышают экспериментальные значения?
2. На стр. 72 написано "Установлено, что природа заместителей оказывает влияние на фотопроводящие свойства синтезированных полимеров". Насколько и почему природа заместителей влияет на распределение электронной плотности в углеродной цепи полимера и почему это отражается на фотопроводящих свойствах полимеров?
3. Изучались ли спектры ДСК в ходе термогравиметрического анализа (стр. 66, 80, 88)?
4. На стр. 91 написано "Изменение pH влияет на заряд поверхности адсорбента ...". Каким образом изменение pH влияет на перераспределение электронной плотности в исследуемых образцах?
5. Почему на рис. 2.24 (стр. 92) в качестве дзета-потенциала выбрана безразмерная величина ΔpH ? Не указана температура, при которой изучалась адсорбция МО и МС.
6. Непонятна размерность константы скорости псевдвторого порядка в таблицах 2.9 и 2.10 на стр. 94 и 95?
7. Таблица 2.13, стр. 100. Непонятна причина, из-за которой адсорбция МО и МС на поверхности полииндолов имеет эндотермический характер. Почему возрастает "...степень разупорядоченности системы при адсорбции"?
8. 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?
9. 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 pHZPC (стр. 91) следует, что для PIn-1 pHZPC = 7.1, а для PIn-4 и PIn-5 pHZPC 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?

10. 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?
11. 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?
12. 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).
13. Почему вы утверждаете, что у вас происходит внутримолекулярная циклизация, а не межмолекулярная сшивка?
14. На спектре ЯМР ^1H для подтверждения структуры циклизованного продукта ключевым является сигнал протона при двойной связи в положении 3 индольного гетероцикла. Каково соотношение интегральной интенсивности этого сигнала к интенсивности сигналов протонов бензольного кольца? Проводили ли вы количественный анализ интегральных интенсивностей сигналов для подтверждения структуры?
15. Интересно было бы увидеть спектр ЯМР исходного вашего соединения еще до циклизации и увидеть спектр вашего продукта. Как изменяются сигналы ключевых групп в этих спектрах?
16. На слайде 22 представлены значения энергии Гиббса. Как правило, такие величины все-таки приводят с ошибкой определения. Какова погрешность расчета ΔG° в вашей работе?
17. Скажите, пожалуйста, константа адсорбции, которую вы рассчитывали из изотермы Ленгмюра, — она увеличивалась или уменьшалась? С чем вы связываете ее изменение? С ростом температуры? Традиционно в адсорбции при повышении температуры физическая адсорбция по аксиоме должна падать, так как ослабляются межмолекулярные взаимодействия. А почему она в вашем случае росла? Может быть, у вас была хемосорбция?
18. У вас достаточно данных для того, чтобы рассчитать не только ΔG адсорбции, но и ΔH , и ΔS адсорбции. Проводили ли вы такие расчеты, и какие данные получили?
19. Вы обрабатывали изотермы адсорбции, у вас 5 точек, вы их аппроксимировали изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха. Скажите, пожалуйста, если еще сильнее увеличивать концентрацию, будет ли сохраняться такой же монослой, или же начнется образование второго слоя?

20. Обычно при изучении кинетики адсорбции всегда стараются установить лимитирующую стадию: внешнечастичную диффузию, когда молекула подходит к частице; внутривчастичную диффузию, когда происходит перенос внутри пор; и, собственно, акт адсорбции. Какая стадия была лимитирующей в вашем случае?
21. У образца P1 удельная поверхность составляет 50 м²/г — достаточно неплохой показатель, и у вас есть поры, размер пор — мезопоры, достаточно крупные. Но возникает вопрос: откуда они появились? Что в вашем случае, в ваших полимерах, создает именно поровое пространство? Потому что, когда проводят полимеризацию, чтобы получить пористые полимеры для адсорбции, полимеризацию делают специальным образом.
22. Вы приводите значения диаметров пор с точностью до сотых долей нанометра. Однако хотел бы обратить ваше внимание на то, что разрешающая способность даже самых современных приборов составляет порядка 0.7 нанометра. Такая избыточная точность не имеет физического смысла. Прошу в дальнейшем учитывать этот момент при оформлении результатов.
23. Существует ли какая-то взаимосвязь между физико-химическими характеристиками, которые вы изучили, и свойствами полученных материалов или найденными областями их применения?
24. Зачем вы изучали поверхность, пористость, морфологию и другие характеристики, если дальше практически это нигде не обсуждается?
25. Обращаю внимание на таблицу в автореферате: для образцов P6-P9 в графе удельной площади поверхности стоят прочерки. Эти значения не определялись или что-то другое?
26. На соединениях P6-P9 адсорбцию значит не изучали?
27. Полимеры вы получали в виде пленки или порошка?
28. Как вы очищали тогда от низкомолекулярных соединений?
29. Вы сказали, что ваши вещества обладают биоцидным действием. Наверное, правильнее сказать, что они обладают бактериостатическим эффектом. И что означает прочерки в таблице для некоторых соединений?
30. Вы говорили, что полимеры обладают люминесцентными свойствами. На ваших соединениях вы изучали люминесцентные свойства?
31. Вы сказали, что полимеры у вас в виде порошков. А пленки вы из них не пытались сделать?

Соискатель согласился с замечаниями 12, 22 На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1-11, 13-21, 23-31):

Ответ на вопрос 1. Завышение теоретических значений, рассчитанное в базисе B3LYP/6-31G(d) по сравнению с экспериментально определенным оптическим щелем характерно для сопряженных полимеров. Это связано с тем, что теоретический расчёт описывает электронную щель изолированной олигомерной цепи, в то время как эксперимент регистрирует оптический переход электрона из валентной зоны в зону проводимости с образованием экситона (энергия связи ~2.4 эВ).

Ответ на вопрос 2. Да, действительно, природа заместителя оказывает влияние на фотопроводящие свойства. Полимер с электродонорной метоксильной группой повышает электронную плотность в основной цепи, что приводит к сужению ширины запрещённой зоны, а это, в свою очередь, ведёт к росту фотопроводимости. Однако в случае метильной группы мы имеем слабый индуктивный донорный эффект, который не сопровождается участием в π -сопряжении, так как у атома углерода отсутствуют неподелённые электронные пары. Поэтому перераспределение электронной плотности в основной цепи выражено незначительно, ширина запрещённой зоны снижается слабо, и рост фотопроводимости по сравнению с незамещённым полимером будет небольшим.

Ответ на вопрос 3. Нет, спектры ДСК в ходе термогравиметрического анализа не изучались. Только ТГА и ДТА.

Ответ на вопрос 4. Изменение pH влияет на перераспределение электронной плотности через протонирование/депротонирование атомов азота. В кислой среде полииндол протонирован и несет положительный заряд. Происходит электростатическое притяжение с отрицательно заряженными сульфонатными группами MO ($-\text{SO}_3^-$), что обеспечивает высокую адсорбцию. В щелочной среде ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$) полииндол депротонирован ($\text{N}:$) и становится нейтральным или отрицательно заряженным. Возникает электростатическое отталкивание с анионным MO происходит только за счет более слабых взаимодействий (π - π взаимодействий), поэтому адсорбция снижается, что мы наблюдали в своих экспериментах.

Ответ на вопрос 5. Согласно с замечанием. Была использована неточная формулировка к рисунку 2.24. На рисунке 2.24 представлен не сам дзета потенциал, а сам сдвиг pH (ΔpH), по которому определялся нулевой заряд адсорбента. Величина ΔpH рассчитывалась как разность между конечным и начальным значениями. Все адсорбционные исследования проводились при комнатной температуре ($22\text{--}25^\circ\text{C}$).

Ответ на вопрос 6. С замечание согласна, допущена техническая неточность (г/мг/мин) в оформлении размерности константы скорости псевдовторого порядка. Правильно: $\text{г}/(\text{мг}\cdot\text{мин})$.

Ответ на вопрос 7. Эндотермическая адсорбция характерна для систем «краситель-полимер в воде». Главная причина – десорбция молекул воды с поверхности полимера требует больше энергии, чем выделяется при связывании красителя. Положительная энтропия обусловлена высвобождением упорядоченных молекул воды из гидратных оболочек в объем раствора. Это хорошо описано в литературе и не противоречит спонтанности процесса. Под десорбцией молекул воды подразумевается не удаление воды из системы, а замещение молекул воды на поверхности полимера молекулами красителя. Перед адсорбцией поверхность полимера полностью гидратирована. Для того, чтобы молекула красителя заняла активный центр необходимо сначала разорвать эти связи и десорбировать воду. Этот процесс требует энергии, что вносит эндотермический вклад. Десорбированные молекулы воды не исчезают, а возвращаются в объем раствора, увеличивая энтропию системы.

Ответ на вопрос 8. Молекулярно- массовые характеристики: PANI-1: $M_w \approx 1549$ г/моль (только для растворимой части. Полидисперсность $M_w/M_n = 1,6$) Молекулярно- массовые характеристики для: PANI-2 и PANI-3: $M_w \approx 67268$ г/моль ($M_w/M_n \approx 2,1$); PANI-4 и PANI-5: $M_w \approx 99696$ г/моль ($M_w/M_n \approx 1,1$). Эти значения получены для одного синтеза каждого полимера, не усреднены. Для полииндолов PIn-1-PIn-5 стандартный метод ГПХ в ТГФ неприменим из-за их нерастворимости. Приведённые значения (1179, 52500, 79404 г/моль) — ориентировочные оценки, основанные на M_w исходных PANI, так как циклизация протекает без распада полимерной цепи, что подтверждается спектральными методами.

Ответ на вопрос 9. Действительно, при pH 7-11.7 (ниже pHZPC) поверхность полииндолов заряжена положительно, и электростатическое притяжение катионного МС невозможно. Основной механизм адсорбции — это π - π взаимодействия между молекулой МС и индольными кольцами полимера. Электростатические взаимодействия включаются только при pH 12 (выше pHZPC), поэтому для PIn-4 и PIn-5 оптимум сдвинут в щелочную область.

Ответ на вопрос 10. Выбор нелинейного метода как основного объясняется следующими причинами: 1) в работах, посвященных современной физической химии адсорбции, указывается, что линеаризация уравнений адсорбции искажает распределение ошибок; 2) Разные линейные формы дают разные результаты. К примеру, для уравнения Ленгмюра существует четыре различные линейные формы, и каждая дает разные значения параметров. Это создает методологическую неопределенность; 3) статистическая значимость оценивалась нами по трём критериям: коэффициенту регрессии R^2 , стандартному отклонению S.D. и сравнению с линейным методом.

Ответ на вопрос 11. Да, действительно, в представленной диссертационной работе антибактериальная активность охарактеризована для пяти производных полианилина и пяти полииндолов. В перспективе мы планируем провести аналогичные исследования для сополимеров S1–S9, поскольку их молекулярная архитектура, сочетающая фрагменты обоих типов полимеров, представляет интерес для оценки возможного синергетического эффекта в данной области.

Ответ на вопрос 13. Это можно объяснить 2 факторами: во-первых, данные ЯМР ^1H . В спектрах циклизованного продукта исчезают сигналы винильных протонов и появляется характерный диагностический сигнал протона H-3 индольного кольца (при ~ 6.3 м.д.). В спектрах отсутствуют какие-либо сигналы, которые указывали бы на образование межцепных мостиков. Во-вторых, растворимость. Полученные полимеры остаются полностью растворимыми в ДМСО и ДМФА. Если бы реакция шла по межмолекулярному механизму, произошло бы сшивание цепей с образованием нерастворимой сетки.

Ответ на вопрос 14. Да, количественный анализ мы проводили. Соотношение интегральной интенсивности сигнала протона H-3 к ароматическим протонам бензольного кольца составляет 1:4. Это полностью соответствует теоретической

структуре 2-метилиндола (один протон в положении 3 и четыре протона в бензольном кольце) и однозначно подтверждает успешную внутримолекулярную циклизацию

Ответ на вопрос 15. Циклизацию подтверждали на модельном соединении. В спектре ЯМР ^1H исходного соединения наблюдаются сигналы протонов H-1' при 3.95 м.д. и винильных протонов при 5.34 и 5.44 м.д. В спектре продукта эти сигналы исчезают, а появляются синглеты метильной группы при 2.43 м.д. и протона H-3 при 6.30 м.д. —сигнал индольного фрагмента. Исчезновение винильных протонов и появление сигнала H-3 однозначно подтверждают образование индольного кольца.

Ответ на вопрос 16. Погрешность определения ΔG составляет 3-5%.

Ответ на вопрос 17. Константа росла с температурой, что указывает на хемосорбционный (или смешанный физико-химический) механизм. Это подтверждается: моделью псевдвторого порядка ($R^2 = 0.972-0.978$), положительной энтальпией ΔH° (эндотермический процесс), (3) значениями ΔG° , соответствующими физико-химической адсорбции. Механизм включает электростатические взаимодействия и π - π взаимодействия, которые усиливаются при нагревании, в отличие от слабой физической адсорбции

Ответ на вопрос 18. В работе был произведен расчет ΔH и ΔS , но они не были представлены в автореферате. Положительные значения энтальпии говорят об эндотермическом характере адсорбции. Увеличение энтропии (положительные ΔS°) свидетельствует о возрастании степени разупорядоченности системы в процессе адсорбции.

Ответ на вопрос 19. Изотермы Ленгмюра показывают монослойный механизм адсорбции с выходом на плато при предельной емкости q_m . При дальнейшем увеличении концентрации адсорбент насыщается — все активные центры заняты, и образование второго слоя маловероятно в практически значимом диапазоне концентраций.

Ответ на вопрос 20. В рамках данной работы мы использовали модели псевдопервого и псевдвторого порядка для определения общего механизма адсорбции (физический или химический). Эти модели показали хорошее согласие с экспериментальными данными (высокие коэффициенты регрессии для псевдвторого порядка), что указывает на хемосорбционный характер процесса. Однако эти модели не позволяют однозначно идентифицировать лимитирующую стадию. Эти исследования запланированы в рамках дальнейших работ.

Ответ на вопрос 21. В нашем случае полимеризация проводилась классически, без специальных методов создания пористости. Вероятно, пористая структура сформировалась благодаря двум факторам: классическим условиям полимеризации, которые создают неупорядоченную упаковку цепей, и стерическим эффектам объемных боковых заместителей, которые препятствуют плотной упаковке и дополнительно увеличивают пористость.

Ответ на вопрос 23. К примеру, высокая растворимость позволила получить тонкие пленки для исследования сенсорных и фотопроводящих свойств. Обнаружено, что морфология влияет на фотопроводимость: агломерированные частицы

циклизованных сополимеров S8-S9 обеспечивают непрерывные пути переноса заряда, что дает рекордный фотоотклик ~ 40000 нА. Также установлено, что сферическая морфология метоксипроизводного PANI-4 обеспечивает максимальную площадь контакта с бактериальными клетками, что объясняет высокую антибактериальную активность — зону ингибирования 50.3 мм против *Ps. aureofaciens*. Для сравнения, образцы с глобулярной морфологией (PANI-1) дают зоны 35.7 мм, а полииндолы с более плотной и однородной морфологией — всего 15.3-22.0 мм. Таким образом, морфология напрямую определяет эффективность антибактериального действия.

Ответ на вопрос 24. удельная поверхность напрямую определяет адсорбционную емкость: образцы с площадью 50.94 м²/г (P1) показывают емкость до 147.3 мг/г, тогда как при снижении площади до 6.77 м²/г емкость падает в 2-3 раза.

Ответ на вопрос 25. Для сополимеров P6-P9 измерение удельной поверхности не проводилось, поскольку при дегазации (130 °C) образцы сплавлялись. Кроме того, наблюдаемая тенденция к снижению площади с увеличением доли замещенного сомономера (от 50.94 до 6.77 м²/г) свидетельствует о том, что для образцов P6-P9 пористость должна быть минимальной, и измерения были бы неинформативны.

Ответ на вопрос 26. Нет, на данных сополимерах адсорбцию не изучали.

Ответ на вопрос 27. Все синтезированные полимеры были получены в виде порошка.

Ответ на вопрос 28. Для того, чтобы избавиться от низкомолекулярных соединений и олигомеров, мы проводили очистку методом соклет-экстракции горячим этанолом.

Ответ на вопрос 29. Спасибо за замечание, да, так будет правильнее. Прочерки стоят для тех соединений, которые не проявили бактериостатическую активность по отношению к грамположительным микроорганизмам.

Ответ на вопрос 30. Да, мы исследовали люминесцентные свойства некоторых соединений, однако результаты в данную работу не вошли.

Ответ на вопрос 31. Мы получали тонкие пленки, которые формировались методом центрифугирования для исследований фотопроводимости и сенсорных свойств.

Диссертационная работа «Физико-химические свойства новых производных полииндола и его сополимеров и потенциал возможностей применения» полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 01 июля 2026 г. диссертационный совет принял следующее решение: за решение задачи по синтезу новых производных поли[2-метил-1*H*-индолов] и его сополимеров с 1,5-присоединением мономерных звеньев и исследованию их физико-химических свойств, имеющей важное научное и практическое значение для развития физической химии и химии материалов,

присудить Усмановой Гульсум Салаватовне учёную степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **18** человек, из них **6** докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.4. Физическая химия), участвовавших в заседании, из **21** человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту **0** человек, проголосовали: за – **18**, против – **нет**, воздержавшихся – **нет**, недействительных бюллетеней – **нет**.

Председатель диссертационного совета

24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор



/ Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета

24.1.218.02, д-р хим. наук, доцент

/ Травкина Ольга Сергеевна

01.07.2026