

УДК 541.138, 544.653.1

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ІНДОЛУ НА ПОВЕРХНІ СТАНУМ (IV) ОКСИДУ

Х. Пришляк\*, О. Аксіментьєва

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: prislakhristina@gmail.com*

Полііндол є важливим електроактивним полімером, який має здатність змінювати спектр і, відповідно, колір під дією прикладеного потенціалу. Для практичного використання цього полімеру доцільно отримувати його у вигляді тонкої плівки на поверхні оптично-прозорого електрода. Мета праці – дослідження особливостей електрохімічної полімеризації індолу на поверхні SnO<sub>2</sub> електрода. Для вивчення умов отримання тонких шарів полііндолу застосовано метод циклічної вольтамперометрії. Дослідження проводили в електрохімічній триелектродній комірці, у якій робочим електродом була скляна пластинка, вкрита провідним шаром SnO<sub>2</sub>, електрод порівняння – Pt, допоміжний електрод – платинова пластинка. Полімеризацію проводили в 0,1 М розчині індолу на фоні 0,05 М розчину ТБАП в ацетонітрилі.

Визначено, що електроокиснення індолу в діапазоні потенціалів  $E = -0,2 \dots 1,7$  В (стосовно Pt) супроводжується формуванням електроактивного полімерного шару, причому інтенсивність піків струмів окиснення–відновлення зростає зі збільшенням кількості циклів розгортки. В оптичних спектрах плівки полііндолу простежуються максимуми поглинання при 390, 500 та 860 нм, які відповідають електронним переходам у спряжених полімерних системах. На основі отриманих даних запропоновано ймовірну схему ініціювання електрохімічної полімеризації індолу.

*Ключові слова:* полііндол, циклічна вольтамперометрія, електрохімічна полімеризація, оптична спектроскопія, станум (IV) оксид.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.335>

### 1. Вступ

Науковий прогрес потребує пошуку нових нетрадиційних матеріалів, які доступні за собівартістю, задовольняють вимоги сучасної техніки, можуть бути отримані простими технологічними методами та виявляють особливі функції – сенсорні, електрооптичні, каталітичні тощо [1–7]. Цікавими властивостями володіють матеріали, отримані на основі гетероароматичних сполук, які містять у своєму складі ароматичне кільце (спряжену систему) й атом нітрогену. Одним з яскравих представників такого класу речовин є індол, ароматична гетероциклічна сполука, що складається з конденсованих бензольного та пірольного кілець. Полімер індолу – полііндол – відіграє важливу роль в органічному синтезі через свої каталітичні властивості, його використання як каталізатора дає можливість синтезувати органічні сполуки і композити з потрібними властивостями [2–8]. Зокрема, полімер індолу використовують у синтезі нанокompозитів на основі оксидів AgZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2, 3], які виявляють антибактеріальні властивості, а також можуть бути використані в джерелах струму.

Полііндол є важливим електроактивним полімером, який може бути отриманий за електрохімічного або хімічного окиснення індолу. Натомість ефективність полімеризації (вихід полімеру за струмом) і провідність полііндолу є нижчими порівняно з іншими відомими гетероатомними полімерами, такими як полікарбазол, поліфуран, політіофен тощо [5, 8]. Водночас полііндолу притаманні яскраві електрооптичні властивості, він має здатність змінювати спектр і, відповідно, колір під дією прикладеного потенціалу. Тому для практичного використання цього полімеру доцільно отримувати його у вигляді тонкої плівки на поверхні оптично-прозорого електрода.

Мета нашої праці – дослідження особливостей електрохімічної полімеризації індолу на поверхні прозорого  $\text{SnO}_2$  електрода в неводному середовищі.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження процесу електрохімічної полімеризації індолу використано метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Дослідження проводили з використанням потенціостата ПІ-50 з контролером МТехСОН-PI-50-2. Однією з основних переваг методу ЦВА є можливість вибору швидкості та діапазону розгортки потенціалу.

Електрохімічна комірка типу ЯСЕ-2 складалась з триелектродної системи: робочий (індикаторний) електрод – скляна пластинка розміром  $1 \times 2,5$  см, вкрита, з одного боку, провідним шаром  $\text{SnO}_2$  (поверхнева провідність  $20\text{--}40$  Ом/см<sup>2</sup>), допоміжний електрод – Pt пластинка. Як електрод порівняння використано Pt дротинку, яка має стабільне значення електродного потенціалу в конкретному середовищі [8, 9]. Платинову, як і срібну, дротини часто використовують як електрод порівняння під час досліджень у безводних органічних електролітах, у тім числі за електрополімеризації індолу [8], де застосування електродів порівняння (хлорсрібний, каломелевий та ін.) з водним електролітом утруднене [9,10]. За необхідності, значення потенціалу, визначене стосовно Pt, перелічують щодо стандартних електродів порівняння.

Концентрація індолу в робочому розчині становила  $0,1$  М. Як фоновий електроліт використано  $0,05$  М розчин тетрабутиламоній перхлорату (ТБАП) в ацетонітрилі. Досліди проводили в атмосфері аргону і на повітрі при  $T = 291 \pm 2$  К.

Для дослідження оптичних властивостей плівок полііндолу, отриманих електрохімічною полімеризацією на  $\text{SnO}_2$  електроді, використано метод оптичної спектроскопії. Вимірювання проводили на фотоколориметрі КФК-3 в діапазоні довжин хвиль  $310\text{--}910$  нм. Як еталон для порівняння використано аналогічну з робочим електродом скляну пластинку, вкриту шаром станум (IV) оксиду.

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

З'ясовано, що електроокиснення індолу на  $\text{SnO}_2$  електроді в органічному середовищі на фоні  $0,05$  М ТБАП в ацетонітрилі супроводжується утворенням світло-зеленої полімерної плівки, причому закономірності електросинтезу полііндолу суттєво залежать від діапазону і швидкості розгортки потенціалу. За циклічної розгортки потенціалу в діапазоні  $E = -0,2 \dots 1,2$  В простежується поява максимумів окиснення–відновлення, проте швидкість полімеризації та утворення вихідного продукту на електроді малі. За збільшення діапазону розгортки до  $1,7$  В утворення полімерного шару на електроді стає більш інтенсивним. Під час вивчення впливу швидкості розгортки потенціалу на процес формування плівки полііндолу визначено, що оптимальною є швидкість  $20$  мВ/с [11].

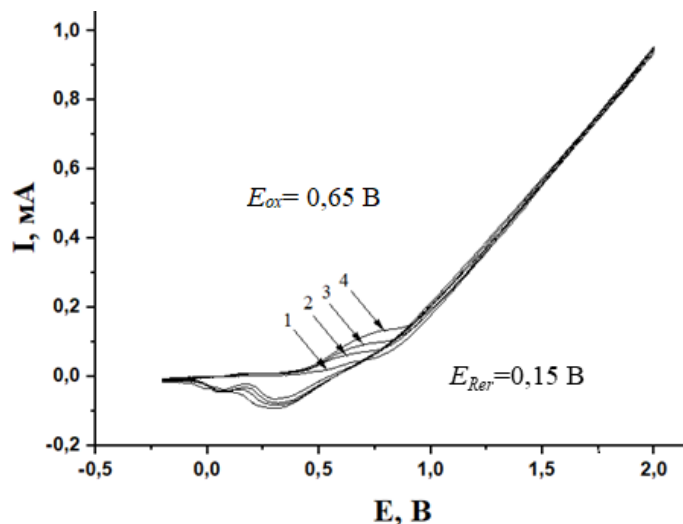


Рис. 1. ЦВА, отримані в процесі електрохімічної полімеризації 0,1 М розчину індолу на фоні 0,05 М ТБАП в ацетонітрилі на SnO<sub>2</sub> електроді за швидкості розгортки потенціалу 20 мВ/с.

Значення потенціалів наведено стосовно Pt-електрода порівняння

Fig.1. CVA obtained in the process of electrochemical polymerization of 0,1 M indole solution in 0,05 M TBAP in acetonitrile on the SnO<sub>2</sub> electrode at a sweep rate of 20 mV/s. The potential values are plotted against Pt reference electrode

Як показано на рис. 1, в цих умовах процес електроокиснення індолу починається при  $E > 0,75$  В і супроводжується формуванням максимумів окиснення при  $E_{ox} = 0,65$  В та відновлення при  $E_{red} = 0,15$  В, інтенсивність яких зростає зі збільшенням кількості циклів розгортки ( $N$ ), що свідчить про утворення електроактивного полімеру (полііндолу). Різниця потенціалів анодного і катодного піків  $\Delta E = E_{ox} - E_{red} = 40-42$  мВ, що може свідчити про оборотний характер процесу [10, 12].

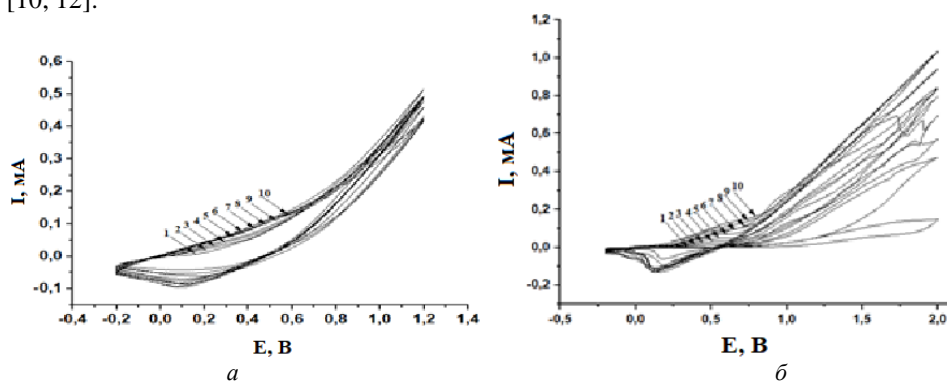


Рис. 2. ЦВА, отримані в процесі електрохімічної полімеризації 0,1 М розчину індолу на фоні 0,05 М ТБАП в ацетонітрилі на платиновому електроді (а) та на SnO<sub>2</sub> електроді (б) в інертному середовищі за швидкості розгортки потенціалу 20 мВ/с

Fig. 2. CVA obtained in the process of electrochemical polymerization of 0,1 M indole in solution of 0,05 M TBAP in acetonitrile on a platinum electrode (a) and on a SnO<sub>2</sub> electrode (b) in an inert medium at a potential sweep rate of 20 mV/s

Під час використання як робочого електрода платини та проведення процесу в інертному середовищі (аргону) характер циклічних вольтамперограм дещо відрізняється від спостережених на SnO<sub>2</sub> (рис. 2, а, б), хоча загалом потенціали окиснення–відновлення не змінюють своїх значень, що свідчить про подібний механізм перебігу процесу електроокиснення індоли на електродах.

В оптичних спектрах плівки полііндоли (рис. 3), отриманої при  $N=10$ , простежується максимум при  $\lambda=390$  нм, пов'язаний з електронними  $\pi$ - $\pi^*$ -переходами у поліароматичній системі спряженого полімеру [13, 14]. Другий максимум меншої інтенсивності виявлено при  $\lambda=500$  нм і може бути віднесений до  $n$ - $\pi^*$ -переходів, які характерні для ненасичених гетероатомних функціональних груп і радикалів у гетероатомному циклі [13]. Смуга меншої інтенсивності з максимумом при  $\lambda=860$  нм простежується в ближньому ІЧ діапазоні спектра і може бути зумовлена поглинанням вільних носіїв заряду (поляронів) [1, 12]. Утворена плівка має яскраво-зелене забарвлення, що характерно для високопровідних форм спряжених поліаміноаренів [1, 12].

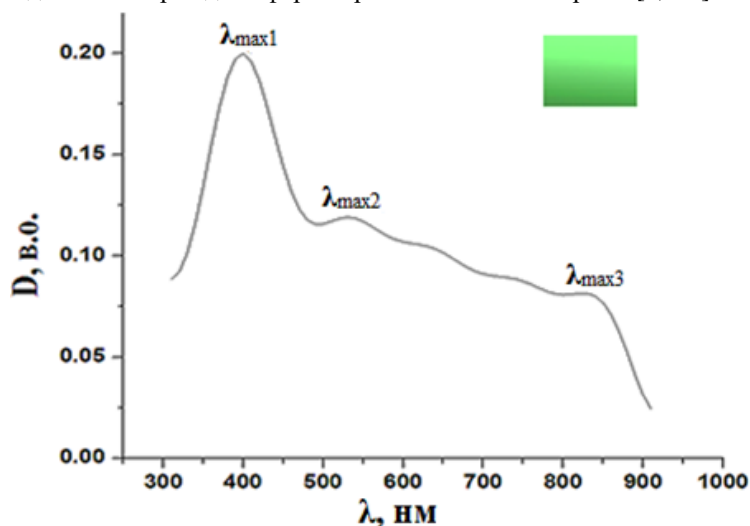
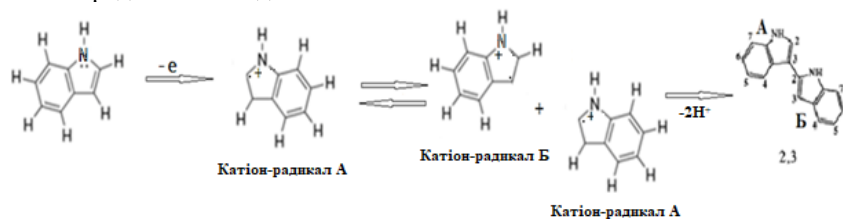


Рис. 3. Оптичний спектр поглинання плівки полііндоли на поверхні SnO<sub>2</sub> електрода. Плівку отримано впродовж 10 циклів розгортки потенціалу зі швидкістю 20 мВ/с.

На вставці – світлина плівки полііндоли

Fig. 3. Optical absorption spectrum of polyindole films on the SnO<sub>2</sub> electrode surface. The film was obtained over 10 potential sweep cycles at a speed of 20 mV/s

На основі отриманих даних та аналізу літературних джерел [ 4–8, 10, 12] можна припустити, що першою стадією полімеризації індоли є процес електроокиснення з відривом одного електрона від атома нітрогену, що приводить до утворення катіон-радикала А згідно зі схемою:



Катіон-радикал А має некомпенсовану валентність і позитивний заряд, де неспарений електрон знаходиться в положенні 2. Цей радикал може утворювати резонансні структури – ізомеризується в радикал Б, в якому неспарений електрон знаходиться в положенні 3. Рекомбінація радикалів стає можливою в положеннях 2, 3 завдяки просторовому розділенню заряду і його делокалізації по пірольному кільцю [6, 8, 15]. Утворений димер знову піддається електрохімічному окисненню з формуванням катіон-радикала, який здатний до приєднання наступних мономерних ланок за механізмом окисного сполучення (“oxidative coupling” [10,15]). Згідно з теоретичними розрахунками, проведеними методом Гартрі–Фока [6] з використанням термодинамічних і кінетичних параметрів, що стосуються регіоспецифічності реакції поліприєднання, підтверджено регулярний характер кінцевої структури полімерного ланцюга як продукту приєднання в положення 2, 3.

#### 4. Висновки

Отже, електроокиснення індолу на SnO<sub>2</sub> електроді в органічному середовищі в діапазоні потенціалів  $E = -0,2 \dots 1,7$  В супроводжується формуванням шару електроактивного полімеру (полііндолу), про що свідчить наявність максимумів окиснення–відновлення, інтенсивність яких зростає зі збільшенням кількості циклів розгортки, та характер спектрів поглинання плівки зі смугами при  $\lambda_1 = 390$  нм,  $\lambda_2 = 500$  нм і  $\lambda_3 = 860$  нм, які відповідають електронним переходам у спряжених полімерних системах.

1. *Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Poliovyi D. O.* Chapter 3. Electrooptic phenomena in conjugated polymeric systems based on polyaniline and its derivatives // *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials*. Toronto: Apple Academic Press, 2017. P. 91–150.
2. *Elangoabc M., Deepac M., Subramanian A., Musthafa M.* Synthesis, characterization of polyindole/AgZnO nanocomposites and its antibacterial activity // *J. Alloys and Comp.* 2017. Vol. 696. P. 391–401.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.258>
3. *Arjomandi J., Soleimani H., Parvin M. H., Azizi E.* Synthesis and characterization of novel polyindole/metal oxide nanocomposites and its evaluation for lithium ion rechargeable battery applications // *J. Polymer composites*. 2017. Vol. 40. Issue 2. P. 496–505. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.24674>
4. *Chhattise P., Handore K., Horne A.* et al. Synthesis and characterization of Polyindole and its catalytic performance study as a heterogeneous catalyst // *J. Chem. Sci.* 2016. Vol. 128. P. 467–475. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12039-016-1040-1>
5. *Waltman R. J., Bargon J.* Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology // *Canadian Journal of Chemistry*. 1986. Vol. 64. P. 76–95. DOI: <https://doi.org/10.1139/v86-015>
6. *Talbia H., Monardb G., Loosb M., Billaud D.* Theoretical study of indole polymerization // *J. Molecular Structure: THEOCHEM*. 1998. Vol. 434. Issues 1–3. P. 129–134. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(98\)00092-X](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(98)00092-X)
7. *Billaud a D., Maaroufb E. B., Hannecartc E.* Chemical oxidation and polymerization of indole // *Synthetic Metals*. 1995. Vol. 69. Issues 1–3. P. 571–572.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)02573-H](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02573-H)

8. *Gebka K., Jarosz T., Stolarczyk A.* The Different Outcomes of Electrochemical Copolymerisation: 3-Hexylthiophene with Indole, Carbazole or Fluorene // *Polymers* 2019. Vol. 11(2). P. 355–373. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11020355>
9. *Kasem K. K., Jones S.* Platinum as a Reference Electrode in Electrochemical Measurements // *Platinum Metals Rev.* 2008. Vol. 52(2). P. 100–106. DOI: <https://doi.org/10.1595/147106708X297855>
10. *Baser M., Lund H.* Organic Electrochemistry. Moscow: Khimia, 1988. Vol. 1. P. 125–140.
11. *Pryshlyak K.* Polyindole Electrosynthesis // Proceedings of the XVIII Scientific Conference “Lviv Chemical Readings – 2019”. P. 164 (in Ukrainian).
12. *Aksimentyeva O. I.* Electrochemical methods of synthesis and conductivity of conjugated polymers. Lviv: Swit, 1998 (in Ukrainian).
13. *Sverdlova O. V.* Electronic Spectra in Organic Chemistry // Leningrad: Khimia, 1985 (in Russian).
14. *Brown D. W., Floyd A. J., Sainsbury M. J.* Spectroscopy of Organic Substances. New York: Wiley-Blackwell, 1988.
15. *Lewis E.* Organic Chemistry. A Modern Perspective. WCB. 1996.

#### ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF INDOLE ON THE SURFACE OF THE TIN (IV) OXIDE

**K. Pryshlyak\*, O. Aksimentyeva**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: prislakhristina@gmail.com*

Polyindole is an important electroactive polymer that can be obtained by electrochemical or chemical oxidation of indole. The indole polymer has the ability to change the spectrum and, accordingly, the color, under the action of the applied potential. For practical use of this polymer, it is advisable to obtain it in the form of a thin film on the surface of the optically transparent electrode. The purpose of the work was the study of the features of the electrochemical polymerization of indole on the surface of the tin oxide SnO<sub>2</sub> electrode.

The conditions of obtaining thin layers of polyindole on the surface of SnO<sub>2</sub> electrode in organic medium were investigated by method of cyclic voltammetry. For research, we used an electrochemical 3-electrode cell in which the working electrode was a glass plate covered with a SnO<sub>2</sub> conductive layer, the comparison electrode – Pt wire, the counter electrode – platinum plate. The polymerization was carried out in 0.1 M indole solution in 0.05 M TBAP in acetonitrile that was used as the supporting electrolyte.

It was established that the electrochemical polymerization of indole in the potential range  $E = -0.2 \dots 1.7$  V is accompanied by the formation of an electroactive polymer layer, with the intensity of the peaks of oxidation – reduction currents increase with the number of sweep cycles. The absorption maximum at 390 nm, 500 nm and 860 nm are observed in the optical spectra of the polyindole film, which correspond to the electronic transitions in the conjugated polymer systems. On the basis of the obtained data, we proposed a possible scheme of initiation of electrochemical polymerization of indole.

*Keywords:* polyindole, cyclic voltammetry, electrochemical polymerization, spectroscopy, SnO<sub>2</sub> electrode.

Стаття надійшла до редколегії 24.10.2019  
Прийнята до друку 14.01.2020