

УДК 541.64, 544.653.1

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ТА СПЕКТРАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ФОРМУВАННЯ І СТРУКТУРИ ПОЛІІНДОЛУ

**Х. Богонович, Г. Стариков, В. Дутка, Я. Ковальський,
Ю. Горбенко, О. Аксіментьєва***

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: Olena.Aksimentyeva@lnu.edu.ua

Полііндол широко використовують у багатьох галузях науки і техніки як електроактивний полімер і каталізатор органічних реакцій. Полііндол може бути отриманий методами хімічного або електрохімічного окиснення індолу в різних середовищах. У роботі виконано хімічний синтез полііндолу в органічних розчинниках (метанол, ацетонітрил), використовуючи персульфат амонію як окисник, та вивчено структуру отриманого полімерного ланцюга методами ІЧ-, ЯМР-спектроскопії та квантової хімії.

Розраховано термодинамічні та електронні параметри, а саме: теплоти утворення та різниці енергій між НОМО–LUMO орбіталями, доведено найбільш енергетично вигідну структуру полімеру, визначено порядок приєднання мономерних ланок. На основі отриманих ІЧ- та ЯМР-спектрів підтверджено регулярний характер кінцевої структури полімерного ланцюга.

Ключові слова: полііндол, квантово-хімічні розрахунки, ІЧ-спектроскопія, ЯМР-спектроскопія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.264>

1. Вступ

Дослідження методів синтезу спряжених електропровідних полімерів набуває неабиякої актуальності через розвиток нових напрямів сучасної науки. Цікаві властивості мають матеріали, отримані на основі гетероароматичних сполук, а саме гетероциклічних електропровідних полімерів, які застосовують в органічній електроніці, електрооптичних пристроях, біосенсорах, а також як каталізатори синтезу органічних сполук і композитів різного функціонального призначення [1, 2]. Одним із яскравих представників такого класу речовин є полііндол, який має досить високу електропровідність та хорошу термостабільність, а також повільнішу швидкість деградації, порівнюючи з іншими електропровідними полімерами.

Полііндол може бути отриманий методами окиснювальної хімічної [3–5], електрохімічної [6–10] або емульсійної полімеризації [5, 11]. Хімічне окиснення індолу можливе за використання різних окисників, наприклад, CuCl_2 , FeCl_3 та KIO_3 як у водних, так і в органічних розчинниках. Проте застосування хлоридів феруму і купруму супроводжується виділенням хлороводню, а впровадження забарвлених іонів у полімер змінює його природний колір, що погіршує оптичні властивості. Застосування KIO_3 приводить до отримання полііндолу з дуже низьким виходом [5].

Продукт має невпорядковану аморфну структуру і для покращення морфології потрібно додатково вводити емульгатор та проводити полімеризацію за температур, нижчих 273 К, що ускладнює технологію процесу.

У нашій методиці запропоновано як окисник використати популярний ініціатор полімеризації – персульфат амонію, а як розчинник – ацетонітрил або метанол і проводити процес полімеризації за температур 273–278 К в інертній атмосфері (аргон). Застосування цього окисника і запропонованих умов проведення полімеризації дало змогу підвищити електропровідність полііндолу завдяки утворенню упорядкованої структури поліедричного типу [12] та спростити технологію синтезу [13]. Водночас механізм процесу утворення полімерного ланцюга до кінця не з'ясований.

Мета цієї праці – дослідження механізму полімеризації індолу шляхом визначення кінцевої структури полімерного ланцюга методами ІЧ-, ЯМР-спектроскопії та квантово-хімічних розрахунків.

2. Матеріали та методика експерименту

Полімер отримували хімічним синтезом згідно з [13] за взаємодії 0,1 М розчину індолу з 0,1 М розчином окисника (персульфату амонію) в ацетонітрилі. Синтез виконували в атмосфері аргону за температури 273 ± 2 К.

Інфрачервону спектроскопію проводили за допомогою спектрометра FTIR Bruker Optics у діапазоні хвильових чисел $4\ 000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Спектроскопію ядерного магнітного резонансу виконали, використовуючи ЯМР-спектрометр JEOL. Для проведення аналізу зразок розчиняли в диметилсульфоксиді (ДМСО).

Для проведення квантово-хімічних розрахунків фізико-хімічних параметрів та електронної будови індолу і його олігомерів у різних конформаційних станах було використано програму MOPAC2016 з напівемпіричним методом PM7 та графічний інтерфейс Winmostar V10. Побудову Z-матриці внутрішніх координат для досліджуваних молекул виконали за допомогою програми ChemSketch. Розраховано такі фізико-хімічні характеристики, як: теплоти утворення ($\Delta_f H^\circ$) індолу та його димерів і тримерів, дипольні моменти цих молекул (D), потенціали іонізації (I_x), об'єми (V) та їх площі (S). Крім того, визначено залежності електронних параметрів від будови олігомерів молекул, а саме енергії граничних вищої занятої (E_{HOMO}) та нижчої вакантної (E_{LUMO}) молекулярних орбіталей, хімічного потенціалу (μ), жорсткості (η), електрофільності (ω), та побудовано поверхні розподілу електронної густини електростатичного потенціалу.

3. Результати досліджень та їх обговорення

У літературі пропонується багато різноманітних механізмів полімеризації індолу [6–9], позаяк про полімеризацію під дією персульфату амонію відомостей мало. При цьому розглянуто можливість полімеризації індолу як через аміногрупу, так і через сполучення мономерних ланок з утворенням між'ядерних зв'язків C–C, яке може відбуватись у положення 2,2' або 2,3', або 3,3' [14]. Для з'ясування можливого перебігу процесу формування полііндолу вивчено структуру кінцевого полімерного ланцюга.

ІЧ-спектр синтезованого полііндолу, отриманий за допомогою FTIR спектрометра Bruker у діапазоні хвильових чисел $400\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$ (рис. 1), характеризується смугами поглинання, властивих різним функціональним групам. Широка смуга в області $3\,400\text{--}3\,200\text{ cm}^{-1}$ з інтенсивним піком при $3\,248\text{--}3\,206\text{ cm}^{-1}$ може відповідати групам (N–H). В області $3\,100\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$ наявні смуги валентних коливань C–H зв'язків у фрагментах ароматичних і гетероциклічних кілець. Смуги при $2\,363$ та $1\,680\text{ cm}^{-1}$ свідчать про подвійні C=C зв'язки. Смуга при $2\,150\text{ cm}^{-1}$ підтверджує C–N зв'язок. Серії смуг в області $1\,650\text{--}1\,424\text{ cm}^{-1}$ та $1\,100\text{--}855\text{ cm}^{-1}$ характерні для бензольного кільця, що підтверджує молекулярну структуру полііндолу [15]. Широка смуга поглинання, яка відповідає валентним коливанням групи N–H, свідчить про те, що ця група не задіяна в процесі сполучення і не є основним місцем полімеризації індолу.

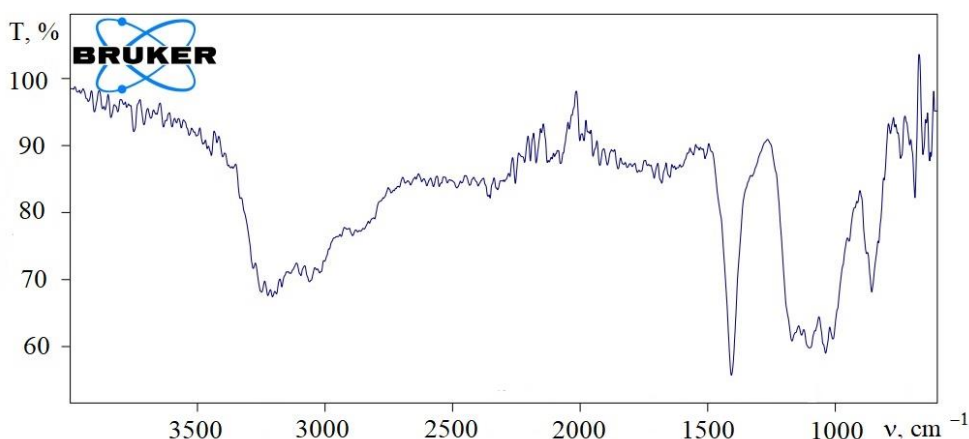


Рис. 1. ІЧ-спектр полііндолу в діапазоні хвильових чисел $4\,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$
Fig. 1. IR-spectrum of polyindole in the range of wave numbers $4\,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$

На одержаному спектрі ^1H ЯМР (рис. 2) можна побачити два піки, один при хімічному зсуві $9,74$ м. д., який відповідає одному гідрогену з групи N–H. Другий пік при $7,1$ м. д. відповідає чотирьом гідрогенам бензольного кільця (далі – вода = $3,25$ м. д.; ДМСО = $2,5\text{--}2$ м. д.).

Отже, у процесі окиснювальної полімеризації індолу група N–H зберігається і входить до структури кінцевого полімерного ланцюга, причому відбувається відщеплення одного атома гідрогену.

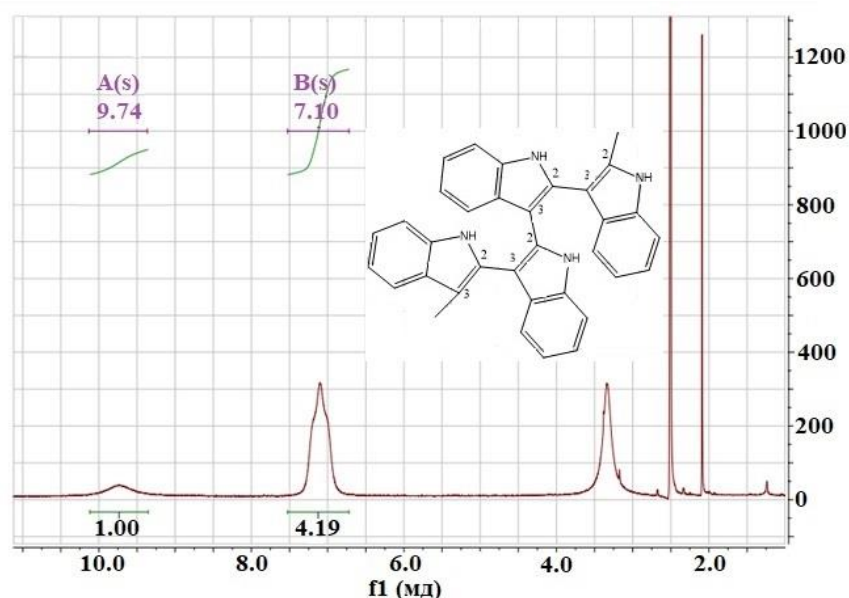
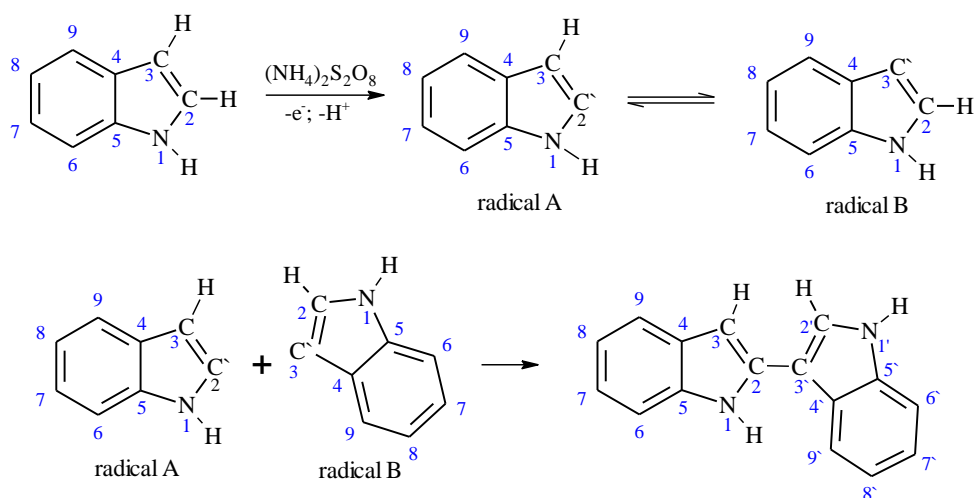


Рис. 2. ^1H ЯМР спектр полііндолу в ДМСО. На вставці – структура полііндолу
 Fig. 2. ^1H NMR spectrum of polyindole in DMSO. The inset shows the structure of the polyindole

На основі одержаних результатів можна припустити, що за аналогією з електрохімічним синтезом [8, 10] першою стадією полімеризації індолу під дією персульфат-іона є відрив електрона та протона від атома карбону. В процесі утворюється нейтральний радикал А, що ізомеризується в радикал В, які далі, ймовірно, згідно зі схемою, взаємодіють між собою з утворенням димерів та таких вищих олігомерів:



Рекомбінація радикалів стає можливою в положення 2–3'. Утворений димер знову піддається хімічному окисненню з формуванням радикала, який здатний до приєднання наступних мономерних ланок за механізмом окисного сполучення ("oxidative coupling" [16]). Для підтвердження цього припущення було проведено квантово-хімічний розрахунок термодинамічних, структурних та електронних параметрів процесу утворення димерних та тримерних продуктів на основі індолу.

З літератури відомі різні комбінації димерів і тримерів. Зокрема, між'ядерні зв'язки С–С можуть утворюватися в положеннях 2,2'; 2,3' або 3,3' у випадку димерів (рис. 3). А у випадку тримерів індолу можливі такі конфігурації: (2,2'–3',2''); (2,3'–2',3''); (2,2'–3',3'') (рис. 4). Взявши за основу ці конфігурації, ми створили їх Z-матриці, оптимізували та визначили напівемпіричним методом PM7 з коефіцієнтом нормування 0,01 в режимі необмеженого розрахунку Хартрі-Фокка термодинамічні та електронні параметри цих олігомерів. Одержані величини параметрів та їх розрахункові похідні наведено в таблиці.



Рис. 3. Тривимірна модель димерів на основі індолу
Fig. 3. Three-dimensional model of dimers based on indole

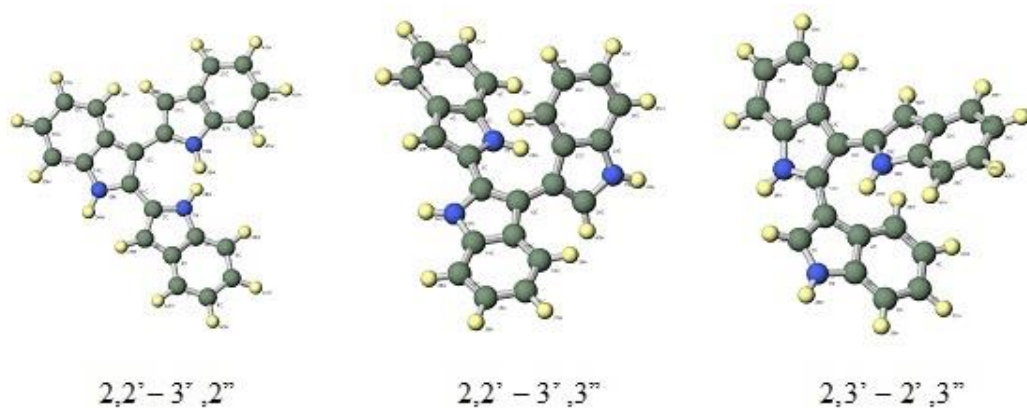


Рис. 4. Тривимірна модель тримерів на основі індолу
Fig. 4. Three-dimensional model of trimers based on indole

Термодинамічні та електронні параметри індолу та його олігомерів
Thermodynamic and electronic parameters of indole and its oligomers

Молекула	Індол	2,2'	2,3'	3,3'	2,2'-3',2''	2,2'-3',3''	2,3'-2',3''
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	178,9	363,3	353,0	354,9	539,9	519,8	529,0
D , Д	2,046	0,951	3,772	1,217	2,701	6,750	2,513
I_x , eV	8,592	8,393	8,152	7,925	8,325	7,843	7,964
E_{HOMO} , eV	-8,592	-8,393	-8,152	-7,925	-8,325	-7,843	-7,964
E_{LUMO} , eV	-0,072	-0,629	-0,416	-0,164	-0,897	-0,590	-0,577
S , Å ²	151,6	264,8	261,2	257,6	361,4	346,4	349,9
V , Å ³	146,1	277,5	277,1	277,0	410,4	408,1	412,3
μ , eV	-4,332	-4,511	-4,284	-4,045	-4,611	-4,217	-4,271
η , eV	3,273	3,882	3,868	3,881	3,714	3,627	3,694
ω , eV	2,867	2,621	2,372	2,108	2,862	2,451	2,469

На основі отриманих даних можна побачити, що найменшу теплоту утворення має димер, сполучений у положенні 2,3', також для цього димеру простежується найменший розрив між енергіями орбіталей HOMO–LUMO, що свідчить про меншу жорсткість η та вищу стабільність, порівнюючи з іншими димерами. Побудовані поверхні розподілу електронної густини електростатичного потенціалу димерів індолу наведено на рис. 5.

Щоб з'ясувати, як відбувається наступне приєднання мономерних ланок, проаналізовано можливі варіанти утворення тримерів індолу. Модельні сполуки зображено на рис. 4, а результати квантово-хімічних розрахунків, проведених за допомогою напівемпіричного методу PM7 – у таблиці.

Побудовані поверхні розподілу електронної густини електростатичного потенціалу тримерів індолу наведено на рис. 5.

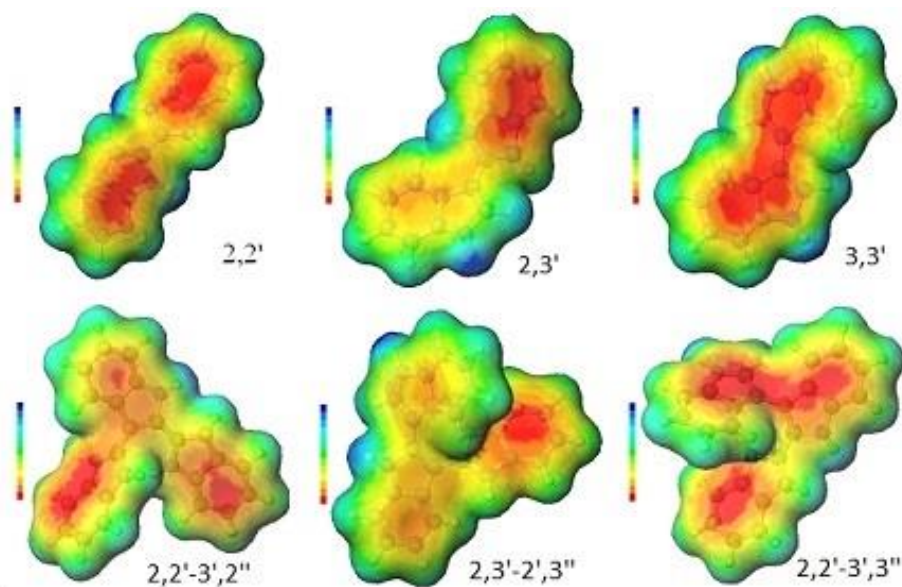


Рис. 5. Поверхні розподілу електронної густини електростатичного потенціалу димерів та тримерів індоли

Fig. 5. Electron density distribution surfaces of the electrostatic potential of indole dimers and trimers

Проаналізувавши отримані дані, можна зробити висновок, що найбільш енергетично вигідним є тример, у якому приєднання відбувається в положенні 2,3'-2',3'', він має найменшу різницю між енергіями орбіталей НОМО – LUMO і, відповідно, меншу жорсткість η та вищу стабільність, порівнюючи з іншими тримерами.

4. Висновки

Вивчено структуру полііндоли, отриманого окиснювальною полімеризацією індоли під дією персульфату амонію в органічному розчиннику. Запропоновано послідовність елементарних стадій процесу полімеризації та проаналізовано можливість приєднання мономерних ланок у найбільш вірогідні положення. Використовуючи термодинамічні та електронні параметри, такі як теплота утворення та різниця енергій між молекулярними орбіталями НОМО – LUMO, доведено, що найбільш енергетично вигідною є структура полімеру в положенні 2,3'.

На основі отриманих ІЧ- та ЯМР-спектрів підтверджено регулярний характер кінцевої структури полімерного ланцюга полііндоли як продукту приєднання в це положення.

5. Подяка

Роботу частково підтримано Фондом Сімонса (Грант: 1037973).

The work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: 1037973).

1. *Saxena V., Malhotra B.* Prospects of conducting polymers in molecular electronics // *Curr. Appl. Phys.* 2003. Vol. 3. P. 293–305.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1567-1739\(02\)00217-1](https://doi.org/10.1016/S1567-1739(02)00217-1)
2. *Heeger A. J.* Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // *Synth. Met.* 2002. Vol. 123. P. 23–42.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp011611w>
3. *Marriam I., Wang Y., Tebyetekerwa M.* Polyindole batteries and supercapacitors // *Energy Stor. Mater.* 2020. Vol. 33. P. 336–359.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.08.010>
4. *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 // *Polym. Compos.* 2017. Vol. 40, Iss. 2. P. 496–505.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.24674>
5. *Billauda D., Maarouf E. B., Hannecart E.* Chemical oxidation and polymerization of indole // *Synth. Met.* 1995. Vol. 69, Iss. 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)
6. *Yu W., Chen J., Fu Y., Xu J., Nie G.* Electrochromic property of a copolymer based on 5-cyanoindole and 3,4-ethylenedioxythiophene and its application in electrochromic devices // *J. Electroanal. Chem.* 2013. Vol. 700. P. 17–23.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.04.007>
7. *Chhattise P., Handore K., Horne A.* 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>
8. *Nie G., Han X., Zhang S., Xu J., Cai T.* Electrochemical copolymerization of indole and 3-methylthiophene // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104, Iss. 5. P. 3129–3136.
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.25861>
9. *Carbas B. B., Kivrak A., Kavak E.* Electrosynthesis of a new indole-based donor-acceptor-donor type polymer and investigation of its electrochromic properties // *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 188. P. 68–74.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.040>
10. *Pryshlyak K., Aksimentyeva O.* Electrochemical polymerization of indole on the surface of the tin (IV) oxide // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2020. Vol. 61 (2). P. 335–340 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.335>
11. *Phasuksom K., Sirivat A.* Synthesis of nano-sized polyindole via emulsion polymerization and doping // *Synth. Met.* 2016. Vol. 219. P. 142–153.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.05.033>
12. *Pryshlyak K., Aksimentyeva O.* Chemical synthesis of polyindole // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2021. Vol. 62. P. 283–290. (in Ukrainian).
DOI: [10.30970/vch.6201.283](https://doi.org/10.30970/vch.6201.283)
13. Pat. 151966 (Ukraine). The method of polyindole obtaining / Aksimentyeva O. I., Pryshlyak K. A., Horbenko Yu. Yu., Starykov H. O. 26.05.22. publ. 05.10.2022. (in Ukrainian).
14. *Talbia H., Monardb G., Loosb M., Billaud D.* Theoretical study of indole polymerization // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 1998. Vol. 434, Iss. 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)

15. *Tarutina L. I., Pozdniakova F. O.* Spectral analysis of polymers. Leningrad: Khimia, 1986. 248 p. (in russian).
16. *Baser M., Lund H.* Organic Electrochemistry // Marcel Dekker, INC. New York; Basel; Hong Kong, 1988. Vol. 1. P. 125–140.

QUANTUM-CHEMICAL AND SPECTRAL RESEARCH OF THE FORMATION MECHANISM AND STRUCTURE OF POLYINDOLE

**K. Bogonovych, H. Starykov, V. Dutka, Ya. Kovalskyi,
Yu. Horbenko, O. Aksimentyeva***

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: Olena.Aksimentyeva@lnu.edu.ua

The investigation of new synthesis methods of conjugated conductive polymers is becoming extremely relevant due to the development of new areas of nanochemistry, sensors, and organic electronics. Materials based on heteroaromatic compounds have interesting properties. One of the representatives of this class of substances is polyindole, which has high electrical conductivity and good thermal stability. However, its structure features and mechanism of polymerization are practically not studied. The purpose of this work was to research the mechanism of polyindole formation and define the polymer chain's final structure by FTIR-, NMR-spectroscopy, and quantum chemistry calculations.

Polyindole was synthesized by oxidative polymerization of indole under the action of ammonium persulfate as the oxidant in the acetonitrile solution at temperature 273–278 K in an inert atmosphere according to the developed method. Infrared spectroscopy was performed using a Bruker Optics FTIR spectrometer. Nuclear magnetic resonance spectroscopy was performed with a JEOL-NMR spectrometer. ChemSketch, Winmostar V10, and MOPAC2016 programs were used for quantum chemical calculations. The Hamiltonian PM7 and the unconstrained Hartree-Fock calculation were carried out. The heat of the molecule formation and ionization potential were calculated, and HOMO and LUMO orbitals were constructed.

Using thermodynamic and electron parameters, such as the heat of formation and the difference between HOMO–LUMO orbitals, it was proved that the most energy is the structure of the polymer in position 2,3'. To confirm this assumption, thermodynamic and kinetic parameters of the formation process of dimeric and trimeric products based on indole in positions 2,2', 2,3', 3,3', etc. were calculated. It was established that the dimer and trimer combined in the 2,3' position have the lowest heat of formation. Also, for these products, the smallest gap between HOMO–LUMO orbitals was revealed, which indicates the highest strength and stability compared to other products. The regular nature of the final structure of the polymer chain was confirmed by IR- and NMR-spectra.

Keywords: polyindole, polymerization mechanism, quantum chemistry, IR-spectroscopy, NMR-spectroscopy.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2023

Прийнята до друку 09.09.2024