

УДК 541.64, 544.653.1

## ХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ПОЛІІНДОЛУ

Х. Пришляк\*, О. Аксіментьєва

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

Полііндол є важливим електроактивним полімером, який можна отримати за електрохімічного або хімічного окиснення індолу. Полііндол відіграє важливу роль в органічному синтезі через свої каталітичні властивості, його використання як каталізатора дає можливість синтезувати органічні сполуки і композити різного функціонального призначення. Метою праці стало дослідження особливостей хімічної полімеризації індолу, а також структури і властивостей одержаного полімеру.

У нашій праці досліджено можливість хімічного синтезу полііндолу за взаємодії 0,1 М розчину індолу з 0,1 М розчином окисника (персульфатом амонію) в ацетонітрилі в інертному середовищі (атмосфера Ar) за температури  $0 \pm 2$  °C. Вивчено оптичні та електричні властивості отриманого полімеру.

Визначено, що за проведення хімічного синтезу відносний вихід темно-зеленого порошку полііндолу становить 71 %. За даними електронної мікроскопії в процесі полімеризації відбувається утворення упорядкованих структур поліедричного типу, з нанорозмірами 30–50 нм. Під час розчинення полімеру простежується сольватохромний ефект – зміна забарвлення розчину і, відповідно, спектр поглинання залежно від природи розчинника в діапазоні  $\lambda = 310\text{...}900$  нм. Експериментально визначено електричну провідність отриманого полімеру, яка виявилась на рівні  $5 \cdot 10^{-3}$  См/см. За температурною залежністю питомого опору (в координатах рівняння Арреніуса) визначено енергію активації провідності  $E_a = 0,087$  еВ, що свідчить про напівпровідникові властивості синтезованого полімеру.

*Ключові слова:* полііндол, хімічний синтез, структура, сольватохромний ефект, електрична провідність.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.283>

### 1. Вступ

Дослідження нових методів синтезу спряжених електропровідних полімерів набуває неабиякої актуальності через розвиток нових напрямів науки і техніки, а саме нанохімії, сенсорики, органічної електроніки, матеріалознавства [1–3]. Більшість досліджень у сучасній науково-технічній літературі відведено таким відомим спряженим полімерам, як поліанілін, поліпірол, політіофен. 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 полііндол, який має досить високу електропровідність та хорошу термостабільність, володіє високою окиснювально-відновною активністю та стабільністю, а також має повільнішу швидкість деградації

порівняно з поліаналіном і поліпіролом [4, 5]. 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 [6–12]. Зокрема, полімер індолу використовують у синтезі нанокомпозитів на основі оксидів  $\text{AgZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6, 7], які виявляють антибактеріальні властивості, а також можуть бути використані у джерелах струму.

Полііндол є важливим електроактивним полімером, який може бути отриманий за хімічного та електрохімічного окиснення індолу [5, 11]. Хімічне окиснення індолу можливе за використання різних окисників, наприклад,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  та  $\text{KIO}_3$  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 природній колір, що впливає на оптичні властивості. Застосування  $\text{KIO}_3$  приводить до отримання полііндолу з дуже низьким виходом [11]. У нашій методиці запропоновано як окисник використати популярний ініціатор полімеризації – персульфат амонію. Важливу роль за такого хімічного синтезу відіграватимуть умови синтезу, а саме проведення процесу в інертній атмосфері та за низьких температур.

Мета нашої праці – дослідження умов хімічної полімеризації індолу під дією персульфату амонію, визначення особливостей структури і властивостей одержаного полімеру.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Синтез проводили в закритому реакторі, через який пропускали інертний газ (атмосфера Ar), за постійного перемішування, яке забезпечувала магнітна мішалка, та за температури  $0 \pm 2$  °C. Щоб досягнути такої температури розчину використовували крижану баню.

Свіжоприготовлений 0,1 М розчин індолу в ацетонітрилі поміщали в реактор, охолоджували та видаляли з нього кисень барботуванням аргону впродовж 15 хв. До реактора вводили наважку окисника – персульфату амонію, 2,28 г розчиненого 10 мл води, що забезпечувало 0,1 М його вміст у реакційній суміші. Постійно контролювали температуру розчину та інертність атмосфери.

Як наслідок, одержано темно-зелений порошок полімеру індолу, який відфільтрували, промивали розчинником та висушували до сталої маси.

Вивчення структури полііндолу проводили за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) з використанням мікроскопа JEM-200A фірми “JEOL” за прискорюючої напруги 200 кВ. Порошок полііндолу диспергували у спирт, тоді за допомогою ультразвукового диспергатора суспензію розпилювали на аморфну вуглецеву плівку, нанесену на мідну сітку.

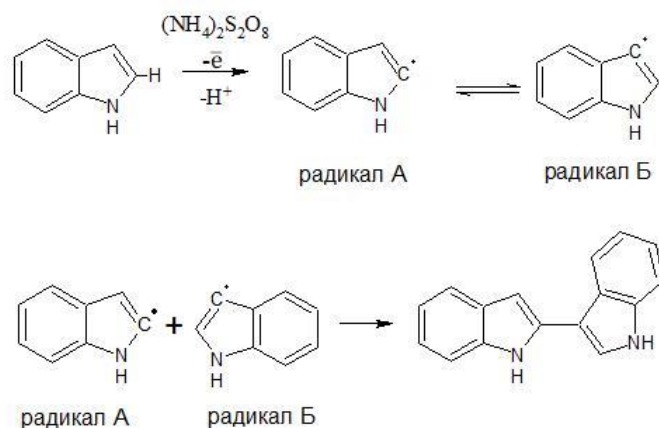
Вимірювання питомої об’ємної провідності та температурної залежності опору проводили за динамічної зміни температури (5 К/хв). Зразок порошку поміщали у кварцовий циліндр ( $d = 5$  мм,  $h = 2$  мм) між двома нікелевими дисковими контактами із вбудованою термопарою, зразок перебував під тиском  $10 \text{ Н/см}^2$ .

Дослідження сольватохромного ефекту розчинів полііндолу в полярних апротонних розчинниках: диметилформамід, діоксан та тетрахлорометан проводили методом оптичної спектроскопії. Вимірювання проводили на фотоколориметрі КФК-3 в діапазоні довжин хвиль 310–910 нм. Як еталон для порівняння використано відповідний розчинник.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Як показали проведені дослідження, хімічна полімеризація індолу доволі тривала (понад 20 год), але досить результативна, відносний вихід очищеного продукту становив 71 %. Отже, пероксодисульфат амонію може бути ефективним окисником у процесі хімічної полімеризації індолу. Важливо, щоб отриманий продукт мав високі значення питомої провідності, виявляв оптичне поглинання у видимому діапазоні спектра, що підтвердило б утворення упорядкованої спряженої структури полімеру.

У літературі пропонується багато різноманітних механізмів полімеризації індолу [7–10], позаяк про полімеризацію під дією пероксодисульфату відомостей мало. На основі одержаних результатів можна припустити, що за аналогією з електрохімічним синтезом [13–15] першою стадією полімеризації індолу під дією персульфат-йона є відрив електрона від атома карбону в положенні 2 або 3, що підтверджено квантово-хімічними розрахунками [10]. Процес супроводжується відщепленням п ротона. Утворення інтермедіатів у вигляді радикала А, що ізомеризується в радикал Б, ймовірно, відбувається згідно зі схемою:



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]). Згідно з теоретичними розрахунками, проведеними методом Гартрі–Фока [10] з використанням термодинамічних і кінетичних параметрів, підтверджено регулярний характер кінцевої структури полімерного ланцюга як продукту приєднання в положення 2, 3.

Дослідження структури і морфології отриманого полімеру проводили за допомогою методу трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Отримані зображення наведено на рис. 1.

Згідно з отриманими результатами синтезований полііндол – це нанорозмірний напівкристалічний порошок з доволі упорядкованою структурою. Розміри “частинок” порошку становлять 10–50 нм. Отримана картина дифракції електронів (див. вставку на рис. 1, а) має вигляд, типовий для кристалічних структур поліедричного типу. Отже, запропонований метод синтезу дає змогу отримувати полііндол упорядкованої структури на відміну від глобулярних структур, властивих полімерам, отриманим під дією хлоридів феруму і купруму як окисників [11].

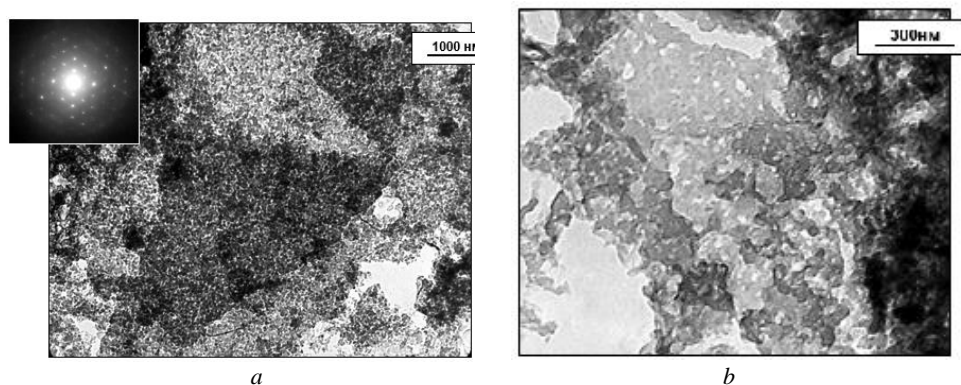


Рис.1. TEM-зображення суспензії полііндолу за різних збільшень. На вставці – електронна дифрактограма наночастинок полііндолу

Fig. 1. TEM-image of a polyindole suspension at different magnifications. On the insert is an electronic diffraction pattern of polyindole nanoparticles

Як відомо, органічні полімери зі спряженою системою електронних зв'язків добре проводять електричний струм [9, 11, 13, 14]. Щоб дослідити, чи володіє одержана речовина власною електронною провідністю, ми виміряли питомий опір (у тім числі розміри зразка) і визначили електричну провідність полімеру за кімнатних температур як величину, обернену до опору  $\sigma = 1/\rho$ . За кімнатної температури електрична провідність отриманого полімеру становила  $\sigma = 5 \cdot 10^{-3}$  См/см, що добре узгоджується зі значеннями провідності полііндолу, отриманого в присутності  $\text{FeCl}_3$  [11], і перевищує значення  $\sigma$  для більшості зразків полііндолу, отриманих хімічним синтезом.

Температурну залежність питомого опору вивчали в інтервалі температур 290–373 К. До уваги брали дані, усереднені з трьох паралельних вимірів.

За підвищення температури простежується зменшення питомого опору полімеру ( $\rho$ ), що типово для напівпровідників. Температурну залежність опору добре описує експоненційне рівняння:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/2kT),$$

де  $\rho$  – питомий опір;  $E_a$  – енергія активації провідності;  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – абсолютна температура;  $\rho_0$  – стала.

Представлення цієї залежності в координатах  $\ln \rho/\rho_0 - 1/T$  (Рис. 2) дало змогу визначити енергію активації провідності, розраховані значення якої розташовані в межах  $E_\sigma = 0,087\text{--}0,089$  еВ, що свідчить про напівпровідниковий характер синтезованого полімеру.

Під час розчинення одержаного темно-зеленого порошку полііндолу в органічних розчинниках концентрацією 0,01 М (в розрахунку на масу елементарної ланки, або 0,116 мас. %), простежується сольватохромний ефект – зміна забарвлення розчину і, відповідно, спектра поглинання полііндолу в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 310\text{--}900$  нм (Рис. 3, 4). Спектри мають схожі і відмінні властивості порівняно зі спектром плівки полііндолу, отриманої електрохімічно на оптично прозорому електроді [15]. Зокрема, в оптичних спектрах розчинів полііндолу простежуються смуги поглинання при  $\lambda=390$  і 510 нм (діоксан),  $\lambda=390, 440$  і 510 нм (ДМФА) та  $\lambda=400, 510$  і 540 нм (тетрахлорметан). Причому колір розчинів помітно відрізняється, розчин у тетраклорметані – ніжно-рожевий; ДМФА – жовтий; діоксани – світло-зелений.

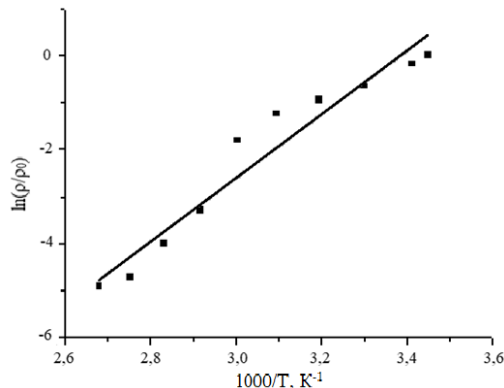


Рис. 2. Температурна залежність логарифму питомого опору полііндолу, нормованого до опору за кімнатної температури, в координатах Арреніуса

Fig. 2. Temperature dependence of the logarithm of the resistivity of the polyindole, normalized to the resistance at room temperature, in the coordinates of Arrhenius

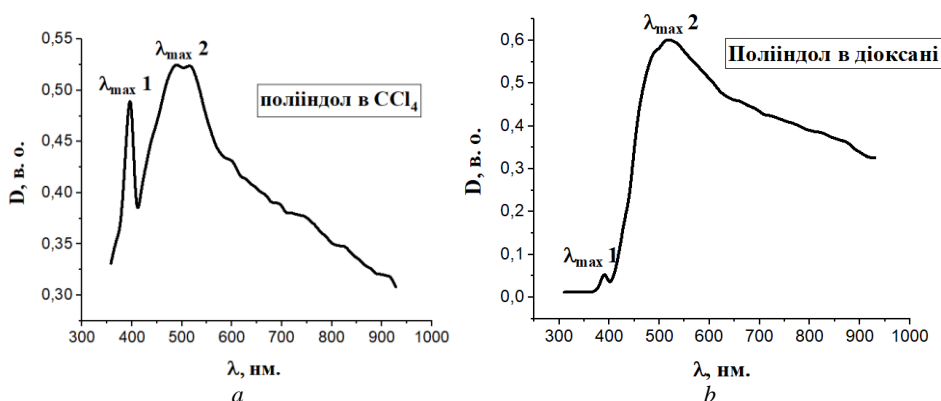


Рис. 3. Оптичні спектри поглинання 0,01 М розчину полііндолу в тетрахлорметані (а); в діоксані (b)

Fig. 3. Optical absorption spectrum of 0.01 M-solution of polyindole in tetrahlormethane (a); and in dioxane (b)

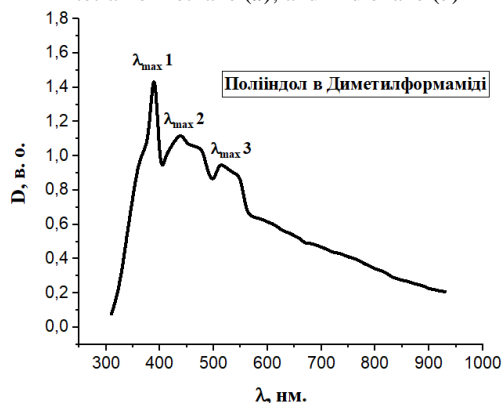


Рис. 4. Оптичний спектр поглинання 0,01 М розчину полііндолу в диметилформаміді

Fig. 4. Optical absorption spectrum of 0.01 M solution of polyindole in dimethylformamide

Максимум поглинання при  $\lambda=390\text{--}400$  нм, який простежується у всіх спектрах з різною інтенсивністю, пов'язаний з електронними  $\pi\text{-}\pi^*$ -переходами у поліароматичній системі спряженого полімеру [17, 18]. Смуга в області 500–600 нм, яка теж простежується для усіх трьох розчинників, може бути віднесена до  $n\text{-}\pi^*$  переходів, які характерні для ненасичених гетероатомних функціональних груп і радикалів у гетероатомному циклі [17]. Складна смуга в області 450–470 нм, яка простежується для розчинів полііндолу в ДМФА (Рис.4), ймовірно пов'язана зі специфічною взаємодією полііндолу з дуже полярним розчинником, яким є ДМФА, й утворенням молекулярних комплексів [18].

#### 4. Висновки

Під час хімічного окиснення індолу персульфатом амонію ми отримали темно-зелений порошок полііндолу з досить великим відносним виходом. ТЕМ дослідження суспензії полімеру виявило утворення упорядкованих структур полієдричного типу з нанорозмірами 30–50 нм. Електропровідність одержаного полімеру за кімнатної температури становить  $5 \cdot 10^{-3}$  См/см, енергія активації провідності  $E_a = 0,087\text{--}0,089$  еВ, що підтверджує формування спряженого полімеру напівпровідникового типу. Одержаний полімер володіє сольватохромними властивостями. Спектри поглинання розчинів полііндолу в різних розчинниках мають характерні смуги поглинання при 390 і 510 нм (діоксан), 390, 440 і 510 нм (ДМФА) та 400, 510 і 540 нм (тетрахлорметан), положення й інтенсивність яких залежить від полярності розчинника.

1. *Saxena V., Malhotra B.* Prospects of conducting polymers in molecular electronics // *Curr. Appl. Phys.* 2003. No. 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. *Tsizh B. R., Chokhan M. I., Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Poliovy D. O.* Sensors based on conducting polyaminoarenes to control the animal food freshness // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. Vol. 497. P. 586–592. DOI: <https://doi.org/10.1080/15421400802463043>
4. *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.
5. *Nie G., Han X., Zhang S., Xu J., Cai T.* Electrochemical copolymerization of indole and 3-methylthiophene. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104. P. 3129–3136.
6. *Elangoabc M., Deepac M., Subramaniand R., Musthafa A. 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>
7. *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. Iss. 2. P. 496–505. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.24674>

8. *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>
9. *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>
10. *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)
11. *Billauda D., Maaroufb E. B., Hannecartc E.* Chemical oxidation and polymerization of indole // *Synthetic Metals.* 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)
12. *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>
13. *Aksimtyeva 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.
14. *Aksimtyeva O. I.* Electrochemical methods of synthesis and conductivity of conjugated polymers // Lviv: Swit, 1998 (in Ukrainian).
15. *Pryshlyak K., Aksimtyeva O.* Electrochemical polymerization of indole on surface tin (IV) oxide // *Visnyk.* 2020. Iss. 61. Pt. 2. P. 335–340. DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6102.335>
16. *Baser M., Lund H.* Organic Electrochemistry. Moscow: Khimia, 1988. Vol. 1. P.125–140.
17. *Sverdlova O. V.* Electronic Spectrain Organic Chemistry. // Leningrad.: Khinia. 1985, (in Russian).
18. *Brown D. W., Floyd A. J., Sainsbury M. J.* Spectroscopy of Organic Substances. New York: Wiley-Blackwell, 1988.

## CHEMICAL SYNTHESIS OF POLYINDOLE

**K. Pryshlyak, O. Aksimtyeva**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kirila i Methodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: prislakhristina@gmail.com; olena.aksimtyeva@lnu.edu.ua*

Polyindole is an important electroactive polymer that can be obtained by electrochemical or chemical oxidation of indole. Polyindole an important role in organic synthesis due to its catalytic properties, its use as a catalyst makes it possible to synthesise organic compounds and composites for various functional purposes. The aim of the work was to research the features of chemical polymerization of indole, as well as the structure and properties of the obtained polymer.

In our work, the possibilities of chemical synthesis of polyindole by the interaction of 0.1 M indole solution with 0.1 M of oxidant (ammonium persulfate) in acetonitrile in an inert medium (Ar atmosphere) at a temperature of  $0 \pm 2$  °C were investigated. The structure, optical and electrical properties of the obtained compounds have been studied.

It is determined that during the chemical synthesis the relative yield of dark green polyindole powder is 71 %. According to electron microscopy in the polymerization process the formation of ordered structures of polyhedral type takes place, with nanosizes of 30–50 nm. When dissolving the polymer, a solvatochromic effect is observed – a change in the color of the solution and the absorption spectrum depending on the nature of the solvent in the range  $\lambda = 310 \dots 900$  nm. In the optical spectra of polyindole solutions, absorption bands are observed at  $\lambda = 390$  and 510 nm (dioxane),  $\lambda = 390, 440$  and 510 nm (DMF) and  $\lambda = 400, 510$  and 540 nm (tetrachlormethane). The color of the solutions is markedly different, the solution in chloroform is pale pink, in DMF is yellow, in dioxane is light green. The electrical conductivity of the obtained polymer was experimentally determined, which turned out to be at  $5 \cdot 10^{-3}$  S/cm. According to the temperature dependence of the resistivity (in the coordinates of the Arrhenius equation), the activation energy of conductivity  $E_a = 0.087$  eV is determined, which indicates the semiconductor properties of the synthesized polymer.

*Keywords:* polyindole, chemical synthesis, structure, solvatochromic effect, electrical conductivity.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2020

Прийнята до друку 18.05.2021