

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий»

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук (УФИЦ РАН)

На правах рукописи



УСМАНОВА ГУЛЬСУМ САЛАВАТОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ПОЛИИНДОЛА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ И ПОТЕНЦИАЛ
ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н, профессор
Мустафин Ахат Газизьянович

Уфа – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Полииндол: общие сведения	12
1.2 Получение полииндола	14
1.2.1 Основные методы синтеза полииндола	14
1.2.1.1 Химический окислительный синтез	15
1.2.1.2 Электрохимический синтез	16
1.2.2.3 Другие способы получения	20
1.3 Физико-химические свойства полииндолов	23
1.3.1 Растворимость	23
1.3.2 Оптические свойства	25
1.3.3 Термогравиметрические свойства	28
1.3.4 Морфология	31
1.3.5 Электропроводность	35
1.3.6 Электрохимические свойства	41
1.4 Сополимеры	44
1.4.1 Сополимеры на основе индола и анилина	45
1.4.2 Сополимеры на основе индола и пиррола	47
1.4.3 Сополимеры на основе индола и 3,4-этилендиокситиофена	48
1.4.4 Сополимеры на основе индола и тиофена	49
1.4.5 Сополимеры на основе индола и карбазола	50
1.4.6 Сополимеры на основе индола и других мономеров	51
1.5 Применение полииндолов	52
Глава 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	55
2.1 Синтез и свойства производных поли[2-метил-1<i>H</i>-индола]	55
2.1.1 Синтез и свойства производных поли[N-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)анилинов].	56
2.1.2 Химическая модификация N-производных полианилина PANI-1-PANI-5 ...	60

2.2 Сополимеры анилина и индола: синтез, структура и свойства	73
2.2.1 Синтез и свойства сополимеров на основе анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина	73
2.2.2 Химическая модификация сополимеров P1-P9	83
2.3 Практическое применение полученных соединений	90
2.3.1 Исследование адсорбционных свойств полученных соединений	90
2.3.1.1 Адсорбционные свойства производных полииндола PIn-1-PIn-5 по отношению к метиловому оранжевому и метиленовому синему	90
2.3.1.2 Адсорбционные свойства сополимеров P1-P9 по отношению к метиловому оранжевому	105
2.3.2 Изучение сенсорных свойств полученных соединений	116
2.3.2.1 Сенсорные свойства производных полианилина	116
2.3.2.2 Сенсорные свойства сополимеров P1-P9	118
2.3.3 Антибактериальная активность производных полианилина PANI-1-PANI-5 и полииндола PIn-1-PIn-5	120
Глава 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	143
ВЫВОДЫ	144
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Полииндолы, принадлежащие к классу электропроводящих полимеров с конъюгированной системой связей, занимают важное место в материаловедении благодаря уникальному комплексу физико-химических свойств. Высокая термическая стабильность, окислительно-восстановительная активность, люминесцентные характеристики и низкая скорость деградации делают полииндолы перспективными материалами для применения в органической электронике, антикоррозионных покрытиях, сорбционных процессах и биомедицинских приложениях.

В настоящее время известно несколько методов синтеза полииндолов, включая электрохимический синтез и окислительную полимеризацию в присутствии металлокомплексных катализаторов. Однако, данные методы часто не являются предпочтительными из-за низкого выхода целевого продукта, потери окислительно-восстановительных свойств при осаждении полимера на электродах в процессе полимеризации, высокой стоимости реагентов, чувствительности катализаторов к кислороду и сложности проведения реакций. В связи с этим поиск эффективных и экономически целесообразных способов получения производных полииндолов, а также изучение их физико-химических свойств остается актуальной задачей.

В этой связи перспективным направлением является использование полимераналогичных превращений, в частности, внутримолекулярной циклизации производных полианилина (ПАНИ). Нами впервые были проведены полимераналогичные превращения *орто*-производного ПАНИ с образованием полииндола нового типа с высоким выходом. Полученный полимер продемонстрировал высокую термическую стабильность по сравнению с исходным полимером и обладал фотопроводимостью. Данный подход позволяет получать полииндолы с 1,5-присоединением мономерных звеньев, ранее не описанные в научной литературе. Полимераналогичные превращения производных ПАНИ не только расширяют диапазон возможных структурных

модификаций, но и позволяют существенно увеличить выход целевого продукта с высокой степенью конверсии и сохранением длины полимерной цепи. Кроме того, для реакции внутримолекулярной циклизации могут быть использованы сополимеры на основе анилина и его замещенных производных, что позволит получать сополимеры, содержащие фрагменты полианилина и полииндола. Такой тип модификации может оказывать значительное влияние на свойства конечного материала.

Таким образом, разработка новых полииндолов на основе высокомолекулярных производных полиалкениланилина, а также применение полимераналогичных превращений для синтеза полииндолов и изучение их свойств является важной и перспективной задачей в области полимерного материаловедения и органической электроники.

Диссертация выполнена как часть плановых научно-исследовательских работ, проводимых в Уфимском институте химии УФИЦ РАН по темам: «Создание материалов с заданными свойствами: электропроводность, антикоррозионность и биологическая активность» (№ АААА-А19-119020890014-7) (2019-2021 г), «Разработка новых функциональных органических материалов многоцелевого назначения с улучшенными свойствами для промышленности и медицины» (№ 122031400278-2) (2022-2024 г), «Новые перспективные органические материалы с заданными функциональными свойствами для промышленности, медицины и сельского хозяйства» (№ 125020601600-9) (2025-2027 г), при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00623) «Разработка перспективных функциональных материалов на основе растворимых производных полианилина» (2021-2023 г), Фонда содействия инновациям в рамках конкурса УМНИК (проект № 17300ГУ/2022) «Разработка эффективных адсорбционных материалов на основе новых полианилинов и полииндолов для очистки сточных вод от тяжелых металлов» (2021-2023 г).

Степень разработанности темы. В научной литературе представлен широкий спектр методов синтеза, а также детальное описание физико-химических свойств полииндолов и их производных. Наиболее распространенными методами

получения данного класса сопряженных полимеров являются химическая и электрохимическая полимеризация. Несмотря на их широкое применение, данные подходы характеризуются рядом ограничений, среди которых следует отметить относительно низкий выход целевого продукта, высокую стоимость используемых реагентов и другие факторы. Кроме того, необходимо подчеркнуть, что в подавляющем большинстве известных случаев связь между мономерными звеньями осуществляется по 2,3-положению индольного фрагмента, что обусловлено повышенной реакционной способностью атомов углерода в данных позициях. В противовес существующим подходам, в настоящей работе предлагается принципиально новое направление в области полимерного синтеза, основанное на применении полимераналогичных превращений с использованием внутримолекулярной циклизации. Стоит отметить, что данный подход весьма ограниченно освещен в научной литературе и представляет собой перспективную область для дальнейших исследований.

Целью диссертационной работы является изучение физико-химических свойств новых производных полииндола и его сополимеров, разработка эффективных методов их получения и выявление потенциальных областей практического применения.

Достижение поставленной цели включало решение следующих основных **задач:**

1. Изучение ключевых физико-химических свойств новых *N*-производных ПАНИ, являющихся базовыми соединениями для полимераналогичных превращений.

2. Определение зависимостей физико-химических свойств синтезированных полииндолов (растворимость, морфология, термическая стабильность, удельная площадь поверхности, распределение частиц по размерам) от их молекулярной структуры, с целью установления корреляций, определяющих их функциональные характеристики.

3. Исследование взаимосвязей «структура-свойство» для сополимеров анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина, полученных путем

сополимеризации с различным соотношением мономеров. Изучение влияния природы сомономеров на ключевые физико-химические параметры, такие как растворимость, термическая стабильность, морфология, оптические и электрохимические свойства. Осуществление химической модификации сополимеров и детальный анализ полученных изменений физических и химических свойств.

4. Количественная оценка адсорбционных характеристик полученных материалов. Идентификация кинетических моделей, описывающих скорость адсорбции, и построение изотерм адсорбции для определения равновесных параметров. Термодинамическая характеристика адсорбционного процесса с расчетом соответствующих энергетических параметров.

5. Проведение количественной оценки антибактериальной активности и оценка сенсорных характеристик синтезированных соединений.

Научная новизна. Впервые синтезированы полииндолы с 1,5-сочлененными индольными фрагментами и изучены их физико-химические свойства. Установлено наличие фотопроводимости – критически важного свойства для органической электроники. Проведено сравнительное физико-химическое исследование их адсорбционных свойств по отношению к анионным и катионным красителям, а также изучена антибактериальная активность, демонстрируя многофункциональность этих новых материалов.

Разработана методология получения новых сопряженных полимеров, синтезированных путем окислительной сополимеризации анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина, с последующей внутримолекулярной циклизацией, приводящей к формированию гибридных структур, содержащих анилиновые и индольные фрагменты. Установлена корреляция между составом полимеров и их физико-химическими свойствами, в частности, продемонстрировано, что повышение содержания индольных звеньев приводит к увеличению фотопроводимости.

Теоретическая и практическая значимость. Разработанная стратегия синтеза новых полииндолов и сополимеров анилина позволяет получать

многофункциональные полимерные материалы с комплексом ценных физико-химических свойств. Высокая чувствительность полученных полимерных пленок к влажности и аммиаку, обусловленная изменениями в их электронной структуре и поверхностных характеристиках, открывает перспективы для разработки химических сенсоров нового поколения. Проявляемая фотопроводимость указывает на потенциал этих материалов для применения в органической фотоэлектронике, такой как фотодетекторы или активные слои солнечных элементов. Адсорбционные исследования продемонстрировали высокую адсорбционную способность поли[2-метил-1*H*-индолов] по отношению к анионным и катионным красителям, а также сополимеров анилина к метиленовому оранжевому, что свидетельствует об их пригодности в качестве эффективных адсорбентов для экологических приложений, в частности, для очистки промышленных сточных вод. Кроме того, обнаруженная антибактериальная активность полииндолов открывает возможности для создания антимикробных покрытий и биоцидных материалов, дополняя спектр прикладных решений.

Методология и методы исследования. Синтез и очистку полученных соединений проводили стандартными методами. Ход реакции и чистоту контролировали методом тонкослойной и газожидкостной хроматографии. Структуру и состав устанавливали комплексом методов, включая ЯМР-, УФ-, ИК-, масс-спектрографии и элементный анализ. Свойства полученных материалов исследовали стандартными методами: молекулярно-массовое распределение – гель-проникающей хроматографией, термостабильность – термогравиметрическим анализом, морфологию и размер частиц – сканирующей электронной микроскопией и лазерной дифракцией, электрохимическое поведение – циклической вольтамперометрией, характеристики поверхности – изотермами адсорбции-десорбции азота.

Положения, выносимые на защиту. Разработка эффективного синтеза поли[2-метил-1*H*-индолов]. Синтез сополимеров анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина путем окислительной полимеризации, с последующей

направленной химической модификацией, приводящей к образованию гибридных материалов, а также определение взаимосвязи структура-свойства. Изучение физико-химических характеристик полученных материалов. Исследование возможности практического применения новых полученных соединений в качестве адсорбентов, антибактериальных покрытий и активного материала в датчиках для определения паров аммиака и влажности.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия ВАК РФ:

Пункт 1 – Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик;

Пункт 3 – Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях;

Пункт 12 – Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Степень достоверности результатов и апробация работы. Достоверность проведенного исследования подтверждается обширным объемом экспериментальных данных, полученных с применением современных физико-химических методов анализа. Высокий уровень надежности результатов обеспечивается использованием актуальных и стандартных методик исследования, а также воспроизводимостью полученных данных. Анализ состава, структуры и чистоты полученных соединений осуществлялся на сертифицированных и поверенных приборах Центра коллективного использования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

Результаты работы представлены и обсуждены с опубликованием тезисов в рамках XV, XVI Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» (Астрахань, 2021, 2022), The XII

International conference on chemistry for young scientists «Mendeleev 2021» (Saint Petersburg, 2021), IX Международной конференции «Инновации в области химии и технологии высокомолекулярных соединений» (Воронеж, 2021), VII, VIII, X Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2022, 2023, 2025), Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2022, 2023), VI, VIII Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2022, 2024), 4th International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (Moscow – Chernogolovka, 2023), Всероссийской конференции с международным участием «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической химии» (Санкт-Петербург, 2023), 7 th International Conference «Modern Synthetic Methodologies for Creating Drugs and Functional Materials» (Yekaterinburg-Perm, 2023), XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024» (Saint Petersburg, 2024), XXVIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков с международным участием (Нижний Новгород, 2025), Третьей всероссийской школы-конференции по медицинской химии для молодых ученых с международным участием (Уфа, 2025).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 8 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, получен 1 патент РФ на изобретение, а также 17 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов и экспериментальной части. Материал диссертации изложен на 169 страницах машинописного текста. Работа содержит 15 схем, 24 таблицы и 61 рисунок. Список литературы включает 189 наименований.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоял 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 на их основе и представлении этих результатов на научных конференциях.

Благодарности. Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность д.х.н, проф. Мустафину А.Г. за научное руководство, всестороннюю поддержку и мудрые наставления, к.х.н. Латыповой Л.Р за неоценимую помощь и поддержку на всех этапах выполнения диссертационного исследования, а также моей семье, друзьям и коллегам за заботу и поддержку.

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Полииндол: общие сведения

Первые упоминания о полимерах с признаками сопряжения относятся к XIX веку, однако систематическое изучение их электрических свойств началось лишь во второй половине XX века. Ключевым моментом стало открытие в 1970-х годах возможности значительного повышения электропроводности полиацетилена путем легирования (например, галогенами) [1]. Этот процесс, заключающийся в окислительно-восстановительной модификации полимерной цепи, приводит к образованию делокализованных носителей заряда (поляронов, биполяронов), обеспечивающих высокую проводимость.

Научная значимость открытия была отмечена присуждением Нобелевской премии по химии в 2000 году А. Heeger, А. MacDiarmid и Н. Shirakawa. Это событие стимулировало интенсивные исследования в области синтеза новых сопряженных полимеров, изучения их физико-химических свойств и разработки практических приложений.

Сегодня сопряженные электропроводящие полимеры – это активно развивающаяся область, находящая применение в гибкой электронике, солнечных батареях, сенсорах и других перспективных технологиях. Среди ключевых представителей этого класса материалов, таких как ПАНИ, полипиррол, политиофен и полиацетилен, особое место занимают полииндолы. Благодаря своей уникальной структуре и разнообразным методам синтеза, полииндолы демонстрируют выдающийся потенциал для применения в широком спектре технологий – от электрохромных устройств и сенсоров до каталитических систем, антикоррозионных покрытий, компонентов электронных устройств (диодов, суперконденсаторов, аккумуляторов) и биомедицинских приложений [2-4].

Исследования полииндола начались еще в 1976 году, когда H.L. Youmans и др. впервые синтезировали его из индола методом химической полимеризации [5]. Мономер полииндола представляет собой бензольное кольцо, аннелированное

с пятичленным азотсодержащим пиррольным кольцом, что позволяет рассматривать данный полимер как материал, сочетающий в себе свойства полианилина и полипиррола.

Полииндол демонстрирует такие выдающиеся свойства, как относительно медленная гидролитическая деградация и повышенная термическая стабильность. Помимо этого, он обладает конкурентоспособным окислительно-восстановительным потенциалом, превосходными фотолюминесцентными свойствами, высокой стабильностью окислительно-восстановительной активности, быстро переключаемыми электрохромными свойствами и стабильной на воздухе электропроводностью в легированном состоянии [6-8].

На сегодняшний день известно около 20 производных индола, полимеризация которых позволяет получать материалы с регулируемыми свойствами, такими как повышенная фотолюминесценция, проводимость и окислительно-восстановительная активность (Рисунок 1.1).

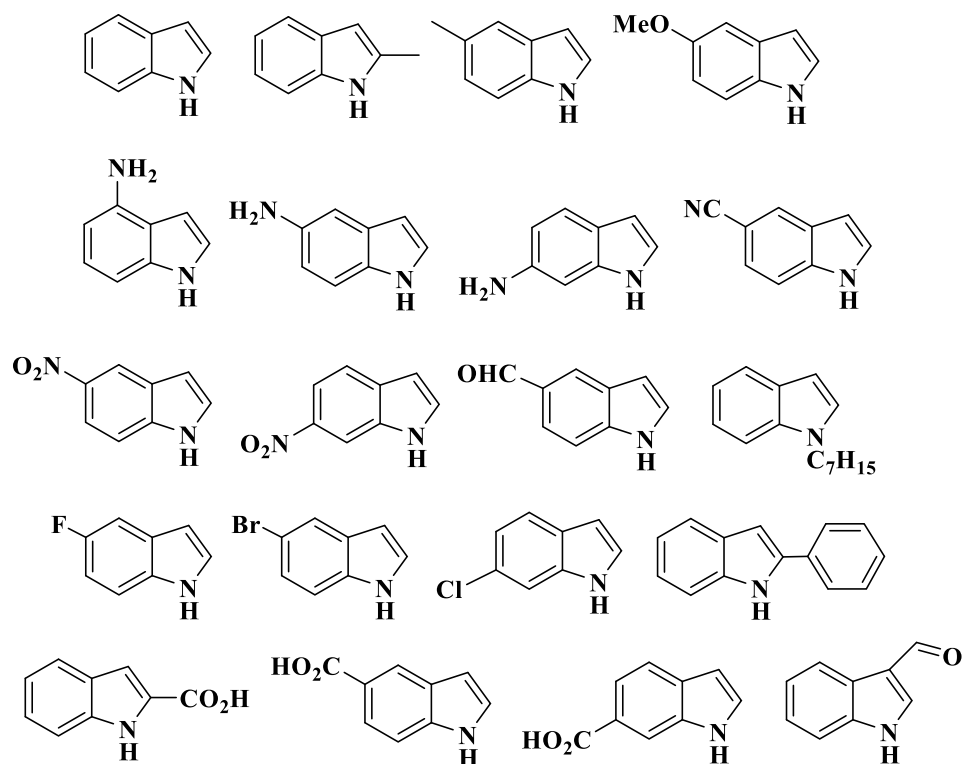


Рисунок 1.1 – Химическая структура индола и его производных

В связи с высокой реакционной способностью 2-го и 3-го положений индольного фрагмента, связь мономерных звеньев в полииндоле преимущественно осуществляется в этих позициях. Предлагаемый механизм полимеризации, представленный на схеме 1.1, начинается с окисления нейтрального индола до катион-радикалов. Взаимодействие этих катион-радикалов, сопровождаемое депротонированием, приводит к образованию димера индола. Последующее окисление димера и его взаимодействие с другими катион-радикалами (мономерными или димерными) инициирует рост полимерной цепи, преимущественно связанной через 2-е и 3-е положения. Стоит, однако, отметить, что региохимия полимеризации может изменяться в зависимости от заместителей в индольном ядре: 5-замещенные индолы полимеризуются в 2,3-положениях, 2-замещенные – в 3,6-положениях, а для 3-замещенных индолов предполагается полимеризация в 2,5- или 2,6-положениях [2].

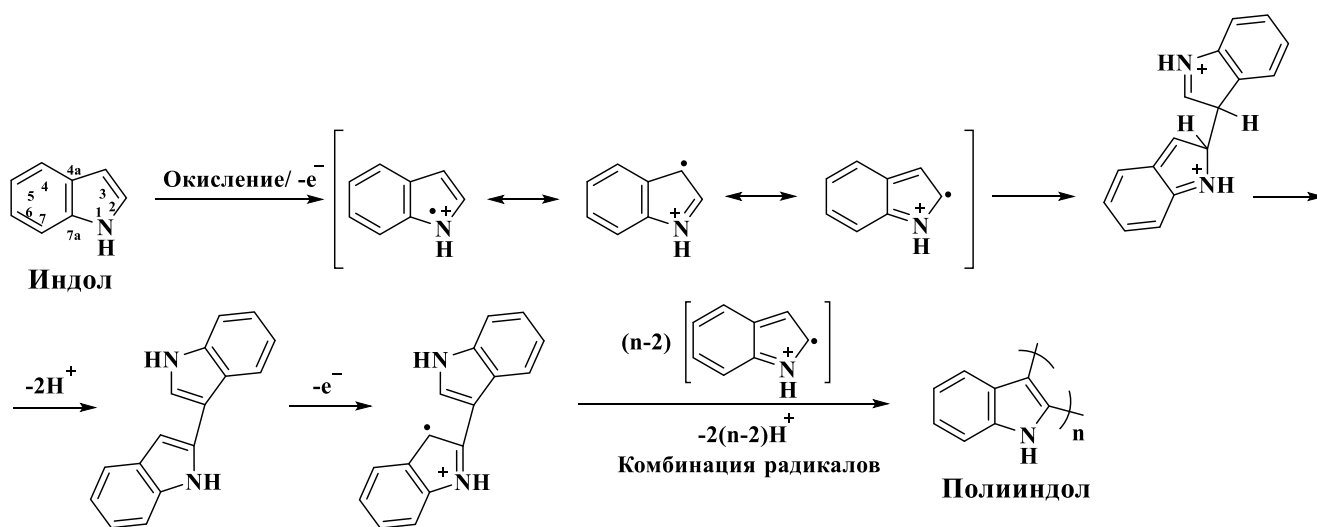


Схема 1.1 – Механизм образования полииндола

1.2 Получение полииндола

1.2.1 Основные методы синтеза полииндола

В настоящее время для синтеза полииндола и его производных широко используются химический, электрохимический и межфазный методы. Подробное рассмотрение каждого из них представлено в настоящем разделе.

1.2.1.1 Химический окислительный синтез

Химическая окислительная полимеризация – один из наиболее распространенных методов синтеза полииндолов, предлагающий широкие возможности для управления условиями реакции и, как следствие, свойствами конечного продукта. К числу основных параметров, оказывающих существенное влияние на характеристики получаемого полимера, относятся природа окислителя, рН реакционной среды, температура и концентрация реагентов.

Для проведения полимеризации в качестве окислителя чаще всего используют хлорид железа (III) (FeCl_3) [9-16], персульфат аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) [17-23], йодат калия (KIO_3) [19] и хлорид меди (II) (CuCl_2) [24-26], реже персульфат калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) [25] (Схема 1.2). При этом наибольший выход реакции (50-90%) наблюдается при использовании FeCl_3 [9, 12, 17], в то время как при использовании $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ выход составляет 11-55% [17, 27]. Следует отметить, что избыточная окислительная активность может приводить к нежелательным последствиям, таким как окислительная деструкция образующегося полимера и, как следствие, преобладание димеров и олигомеров в продуктах реакции [17].

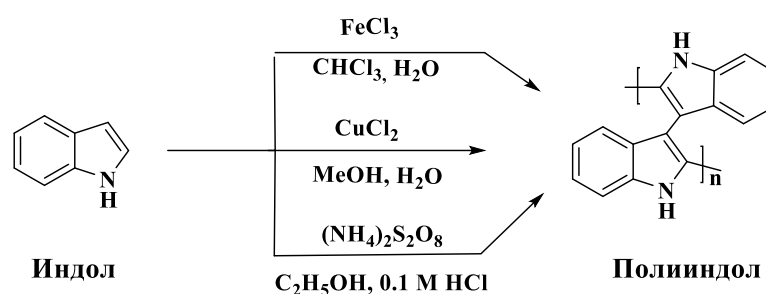


Схема 1.2

Конверсия полимеризации в значительной степени определяется не только природой окислителя, но и природой растворителя [17]. Так, использование $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в ацетонитриле (MeCN) или хлороформе (CHCl_3) приводит к низкому выходу полимера, в то время как в водной среде достигаются оптимальные результаты, что подчеркивает важную роль растворителя в процессе химического

окисления [17-20]. В качестве растворителей, как правило, используют воду, CHCl_3 , метанол (MeOH) и этанол (EtOH) [9-13, 17-20]. Полимеризация индола протекает через стадию образования катион-радикалов (Схема 1.1), и взаимодействие молекул растворителя с этими радикалами, зависящее от нуклеофильности растворителя (его донорного числа), также оказывает влияние на эффективность процесса. Установлено, что эффективность полимеризации возрастает с увеличением донорного числа растворителя до определенного предела [17].

Для оптимизации синтеза полииндола исследователи варьируют мольное соотношение окислителя и мономера. Несмотря на то, что изменение этого параметра не оказывает существенного влияния на выход, размер и морфологию частиц [10, 12, 14, 20], было продемонстрировано значительное изменение электрических, диэлектрических и оптических свойств получаемого полимера [10, 18].

Продолжительность процесса полимеризации также оказывает влияние на молекулярную массу полииндола. Увеличение времени реакции приводит к увеличению плотности наноструктур полииндола, что способствует росту полимерных цепей. В свою очередь, это отражается на люминесцентных свойствах, электропроводности и морфологии получаемых производных полииндола [28].

Температура проведения процесса полимеризации – еще один важный фактор, влияющий на синтез полииндола. Исследования показывают, что полимеризация индола может успешно протекать не только при комнатной, но и при более низкой температуре, обеспечивая выход реакции на уровне 72-78% [13, 25, 29-30].

1.2.1.2 Электрохимический синтез

Наряду с прочими методами, анодное окисление занимает важное место в синтезе полииндола, поскольку позволяет получать высокочистый полимер,

свободный от примесей классических окислителей. Этот подход позволяет контролировать толщину формируемой пленки и осуществлять мониторинг процесса электрополимеризации с помощью различных физико-химических методов, таких как оптическая и электрохимическая спектроскопия.

Процесс электрополимеризации заключается в осаждении полимера на рабочий электрод в заданном диапазоне потенциалов (Рисунок 1.2). Циклическая вольтамперометрия является стандартным методом исследования окислительно-восстановительных процессов в проводящих полимерах. В ходе многократного сканирования потенциала наблюдается увеличение тока до достижения стабильной циклической вольтамперограммы, что связано с процессами допирования и дедопирования полимера. Данное поведение свидетельствует о постепенном формировании проводящей полимерной пленки на поверхности электрода. Электрохимическое окисление представляет собой сочетание потенциостатического, гальваностатического и потенциодинамического методов, реализуемых в трехэлектродных ячейках. Типичные параметры электрохимического эксперимента включают скорость развертки потенциала в диапазоне 10-100 мВ/с и диапазон потенциалов от -0.3 до 2 В.

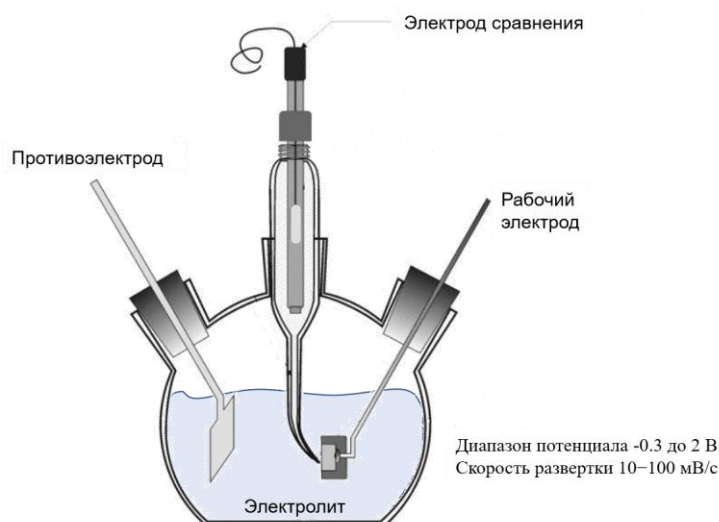


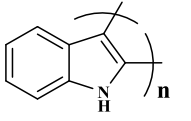
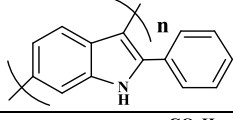
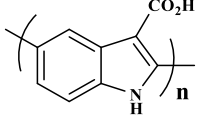
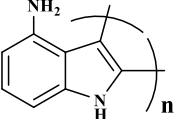
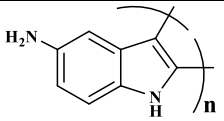
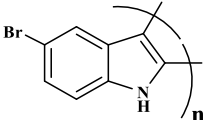
Рисунок 1.2 – Схема электрохимической ячейки

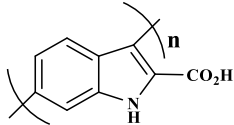
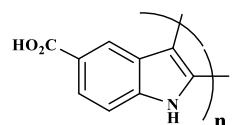
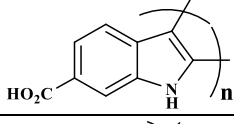
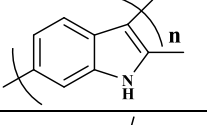
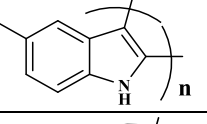
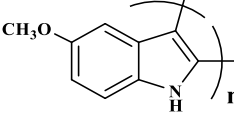
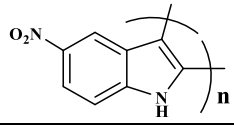
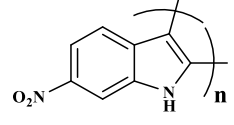
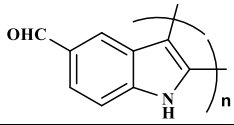
В качестве рабочих электродов наиболее часто используют углеродную ткань, ИТО-стекло, дисковые электроды (BAS GCE) и платину (Pt) [31-34].

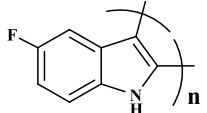
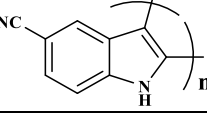
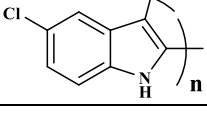
Хлорсеребряный (Ag/AgCl) и каломельный (КЭ) электроды широко применяются в качестве электродов сравнения для измерения и контроля электродных потенциалов [31-46]. В качестве противоэлектродов, как правило, используют Pt, сталь или золото (Au) [27].

Электрохимический синтез полимеров на основе индола преимущественно осуществляется в MeCN [31, 32, 47] или других органических растворителях. Альтернативным подходом является использование чистого диэтилового эфира трифторида бора (BFEE) [41-45, 48] или BFEE с добавлением диэтилового эфира (ДЭ) в различных концентрациях [40, 44, 49-51]. Установлено, что добавление ДЭ улучшает растворимость мономера в электролите и ускоряет реакцию полимеризации [50]. Кроме того, диэтиловый эфир способствует снижению начального потенциала электрополимеризации, что позволяет минимизировать побочные реакции и получать полимерные пленки с улучшенными характеристиками (Таблица 1.1) [50].

Таблица 1.1 – Параметры электрохимического синтеза полииндолов

Полимер	Растворитель	Диапазон потенциалов	Электрод сравнения	Противо-электрод	$E_{ох}, В$	Ссылка
	MeCN	0.0-1.2	Ag/AgCl	Pt	0.90	[31]
	BFEE		КЭ	сталь	0.78	[42]
	MeCN				0.91	
	BFEE	-0.3-1.4	КЭ	сталь	0.80	[41]
	MeCN				1.08	
	MeCN	0.0-2.0	Ag/AgCl	Pt	1.40	[32]
	H ₂ SO ₄ +Na ₂ SO ₄	-0.2-0.6	КЭ	Pt, Au	0.40	[39, 52]
	H ₂ SO ₄	-0.30-0.85	КЭ	Pt	0.54	[33]
	BFEE	0.1-1.3	КЭ	сталь	0.61	[43]
	MeCN				1.08	

	MeCN	-0.2-2.0	Ag/AgCl	Pt	-	[53]
	BFEE	0.0-1.6	КЭ	сталь	1.20	[44]
	BFEE + 70%ДЭ				0.82	
	BFEE + 80%ДЭ				0.72	
	BFEE + 90%ДЭ				0.85	
	MeCN	-0.2-1.4	КЭ	сталь	0.80	[54]
	MeCN	-0.2-1.0	Ag/AgCl	Pt	-	[53]
	MeCN	-0.2-1.0	Ag/AgCl	Pt	-	[53]
	MeCN	0.0-1.80	Ag/AgCl	Pt	0.65	[46]
	BFEE + 50%ДЭ	0.0-1.0	КЭ	сталь	0.84	[40]
	BFEE	0.0-1.5	КЭ	сталь	0.85	[48]
	MeCN				1.15	
	BFEE + 10%ДЭ	0.0-1.5	КЭ	сталь	1.04	[49]
	MeCN				1.53	
	BFEE + 10%ДЭ	-0.2-1.4	КЭ	сталь	0.99	[50]
	BFEE + 30%ДЭ				1.06	
	BFEE + 50%ДЭ				1.13	
	MeCN	0.3-1.6	Ag/AgCl	Pt	1.20	[34]
					1.60	[38]

	BFEE	0.0-1.3	КЭ	сталь	0.42	[45]
	MeCN				1.30	
	BFEE + 50%ДЭ	0.0-1.4	КЭ	сталь	1.15	[51]
	BFEE	0.0-1.4	КЭ	сталь	0.40	[48]

Электрохимическое окисление – сложный процесс, на который оказывает влияние множество факторов. Стерические и электронные эффекты заместителей в молекуле мономера оказывают существенное влияние на процесс электрополимеризации. Введение электронодонорных групп (таких как аминогруппа или алкильные группы) способствует снижению потенциала окисления и облегчает образование полимера, что приводит к более эффективной полимеризации [39, 52]. Напротив, электроноакцепторные заместители (нитро- и карбоксильная группы, галогены) увеличивают потенциал окисления, затрудняя образование катион-радикалов [32, 49, 50]. В связи с этим, индолы, замещенные в пятом и шестом положениях, полимеризуются значительно легче, чем индолы, замещенные во втором положении [55]. Данные различия обусловлены стерическими затруднениями, возникающими из-за пространственной близости заместителя во втором положении к реакционному центру на атоме азота пиррольного кольца, а также их влиянием на электронную плотность.

1.2.2.3 Другие способы получения

В то время как традиционные методы синтеза полииндола ориентированы на достижение высокого выхода и оптимизацию электропроводности, современные подходы направлены на тонкий контроль морфологии полимера, что открывает новые перспективы для его применения. К таким перспективным методам относятся межфазная и микроэмульсионная полимеризация,

электроспиннинг, а также синтез с использованием микроволнового излучения. Исследователи активно изучают взаимосвязь между условиями синтеза и структурой получаемых материалов, стремясь предсказать, какая морфология оптимальна для конкретных задач и позволит улучшить физико-химические, электрохимические и другие ключевые свойства полииндола.

Межфазный синтез подразумевает полимеризацию индола на границе двух несмешивающихся жидкостей. Как правило, мономер индола растворяется в органической фазе (ацетон, CHCl_3 [56, 57], дихлорметан (CH_2Cl_2) [58, 59]), а окислитель (FeCl_3 [58] или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [56, 57, 59]) – в водной. Межфазная полимеризация позволяет синтезировать длинные полииндольные нановолокна. Предполагается, что механизм роста волокон включает электростатическое выравнивание молекул индола на границе раздела фаз и направленную полимеризацию, обусловленную самосборкой по атомам углерода 2 и 3 индольного мономера. Этот метод обеспечивает быструю полимеризацию и позволяет получать полимеры с низкой полидисперсностью и высокой молекулярной массой. Несмотря на свои преимущества, межфазный синтез не получил широкого распространения в качестве основного метода получения полииндолов.

Микроэмульсионная (эмульсионная) полимеризация предполагает использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) (Схема 1.3). В качестве ПАВ чаще всего применяют додецилсульфат натрия (SDS) [9, 17, 60], поливиниловый спирт [17], поливинилацетат [17], цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) [57, 60] и полисорбат 80 (ТW-80) [60]. Выбор ПАВ во многом определяет морфологию и размер частиц полимера, а также влияет на выход и свойства синтезируемого полимера. Выход продуктов в исследованиях [9, 17, 56, 57, 60, 61] варьируется от 12 до 89%. В работе [60] было изучено влияние типа окислителя и различных эмульсионных систем с использованием различных ПАВ и их концентраций. Установлено, что использование FeCl_3 в качестве окислителя обеспечивает более высокую электропроводность полииндола, а применение SDS в качестве ПАВ позволяет получать наночастицы размером 60.3-10.8 нм [60]. Для

эффективной стерической стабилизации частиц полииндола необходимо использовать достаточно высокую концентрацию ПАВ, так как недостаток ПАВ может приводить к агрегации частиц [17]. Ограничением практического применения эмульсионной полимеризации является присутствие следов эмульгатора в конечном продукте, а также сложность контроля размеров и формы получаемых наночастиц, что может усложнять и удорожать процесс синтеза.

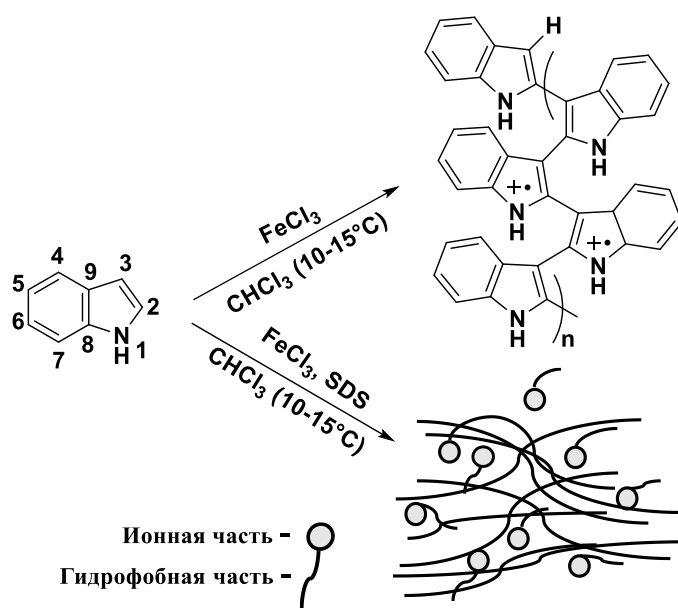


Схема 1.3

Электроспиннинг (электропрядение) является еще одним методом синтеза полииндола. Метод заключается в растворении полимера, полученного химическим окислением, в растворителе (MeCN или CHCl_3) с последующей обработкой ультразвуком. Напряженность электрического поля в ходе эксперимента изменялась в диапазоне от 0.8 до 1.2 кВ/см [20, 62, 63]. Полученные таким образом полииндолы часто используются в качестве электродных материалов для перезаряжаемых батарей и суперконденсаторов [20, 62, 63].

М.Тiwari и др. [19] сообщили об одностадийном синтезе полииндола с использованием микроволнового излучения. В своей работе они попытались решить проблемы, связанные с низкими скоростями реакции, приводящие к увеличению времени реакции, и низкой эффективностью вторичной переработки, с которыми сталкиваются традиционные методы полимеризации индола, а также

улучшить качество материалов с помощью методов синтеза для электронных применений. Полученный полииндол продемонстрировал потенциал для использования в диодах Шоттки, что свидетельствует об успехе предпринятой попытки.

1.3 Физико-химические свойства полииндолов

1.3.1 Растворимость

Исследование растворимости производных полииндола является важным направлением в химии электропроводящих полимеров. Растворимость выступает ключевым фактором, определяющим возможность использования этих перспективных материалов в различных областях, включая электронику, медицину и другие.

Немодифицированный полииндол характеризуется низкой растворимостью. Однако химическая модификация молекулы индола путем введения различных функциональных групп позволяет значительно улучшить его растворимость и потенциально повлиять на другие важные свойства.

Растворимость производных полииндола зависит от сложного взаимодействия различных факторов, включая структуру производного, природу функциональных групп, положение заместителей на индольных кольцах и тип используемого растворителя.

Полярные группы, присутствующие в структуре полимера, играют важную роль в определении его растворимости. Введение таких групп может значительно повысить гидрофильность соединений и улучшить их растворимость в полярных растворителях [64]. Однако, как подтверждают экспериментальные данные (Таблица 1.2), наличие полярных групп (карбоксильной, амино-, гидроксильной, метоксильной, циано- и нитрогруппы, галогенов) не всегда гарантирует высокую растворимость производных полииндола в обычных растворителях, а зачастую приводит лишь к частичной растворимости [33, 44, 52, 54, 56, 65].

Введение неполярных групп (метильной, фенильной) в структуру производных полииндола также не оказывает существенного влияния на растворимость [41, 54, 66]. Исключением является присутствие *N*-гептильного заместителя, которое приводит к улучшению растворимости в таких растворителях, как тетрагидрофуран (ТГФ), ацетон, CHCl_3 и ДЭ. В данном случае гептильный заместитель снижает гидрофильность и повышает гидрофобность соединения, что благоприятно сказывается на его растворимости в неполярных растворителях [66].

Таблица 1.2 – Растворимость производных полииндола

	ДМСО	Ацетон	ТГФ	CHCl_3	CH_2Cl_2	MeCN	EtOH	Ссылка
Полярные группы								
-COOH	+++	-	-	-	-	-	-	44
-NH ₂	+++	-	-	-	-	-	-	65
-OCH ₃	-	×	×	-	-	-	-	48
-NO ₂	++	-	++	-	-	×	-	50
	+++	+++	+++	-	-	-	-	67
-Br	+++	×	++	×	×	×	×	43
-F	+++	++	++	++	++	++	-	45
-Cl	+++	-	+++	-	-	-	-	22
-CN	+++	++	++	-	-	-	-	51
Неполярные группы								
-CH ₃	-	-	×	-	-	×	-	48
-C ₇ H ₁₅	+++	+++	+++	+++	-	-	-	66
-C ₆ H ₅	+++	×	×	*	×	-	-	41

Примечание: +++ - растворим; ++ - частично растворим; × - не растворим

Не менее важным фактором, влияющим на растворимость, является степень полимеризации. Растворимость производных полииндола зависит от длины их молекулярных цепей. Чем короче цепь и чем менее упорядочена структура молекулы, тем лучше вещество растворяется. Хотя этот аспект недостаточно изучен, но имеющиеся данные указывают на эту закономерность [41].

Таким образом, природа заместителя оказывает существенное влияние на растворимость производных полииндола и, как следствие, на потенциальные области их применения. Исследования показывают, что введение функциональных групп не всегда приводит к улучшению растворимости, а в некоторых случаях даже ухудшает её, что ограничивает возможности

использования этих соединений. Для полного понимания влияния данного фактора необходимы дальнейшие, углубленные исследования.

1.3.2 Оптические свойства

Полииндол – это полимер, обладающий уникальными оптическими свойствами, обусловленными его системой сопряженных связей. Благодаря этим свойствам, полииндол находит широкое применение в таких областях, как фотоника, сенсорные технологии и оптоэлектроника.

Исследование оптических свойств полииндола имеет решающее значение для понимания его молекулярной структуры, особенностей химических связей, а также механизмов процессов протонирования и окисления полимера. Глубокое понимание взаимосвязей между структурой и свойствами необходимо для целенаправленного улучшения характеристик и расширения областей применения полииндола и его производных.

Спектры поглощения полииндола обычно характеризуются наличием характерных пиков в ультрафиолетовой (УФ) области, как правило, в диапазоне 200-600 нм (Рисунок 1.3) [8, 25, 42, 68]. Эти пики соответствуют π - π^* переходам в бензоидных кольцах, присутствующих в структуре полииндола.

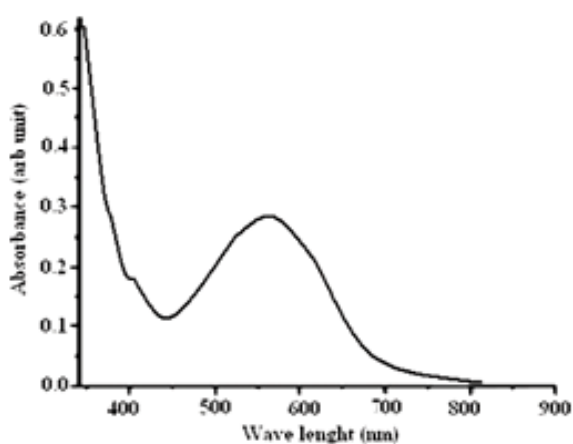


Рисунок 1.3 – УФ-видимый спектр полииндола

Однако форма и положение пиков в спектре поглощения могут варьироваться в зависимости от метода синтеза. Спектр может демонстрировать один или несколько интенсивных пиков, либо наблюдается более широкое поглощение, что может свидетельствовать о широком распределении молярной массы полимера [10, 12, 13, 25, 42, 59, 61].

В литературе отмечается, что оптические свойства полииндола сильно зависят от его молекулярной структуры, степени сопряжения, а также от наличия и положения различных заместителей в цепи. Производные полииндола, подобно исходному полимеру, обычно характеризуются наличием одной основной полосы поглощения, однако введение функциональных групп приводит к сдвигу максимума поглощения. В частности, введение электроноакцепторных групп, таких как формильная, циано- (Рисунок 1.4b, линия В) и нитрогруппы (Рисунок 1.4d-e, линия В), а также атомов брома (Рисунок 1.4a, линия В) и хлора, приводит к батохромному сдвигу (сдвигу в сторону больших длин волн) [22, 38, 43, 49-51]. В свою очередь, смещение в синюю сторону (гипсохромный сдвиг) наблюдалось в полимерах, содержащих карбоксильные и фторидные группы (Рисунок 1.4c, линия В). Электроноакцепторный характер карбоксильных и фторидных звеньев ограничивает эффективное рассеивание электрического заряда в сопряженной полимерной системе [45, 53, 69].

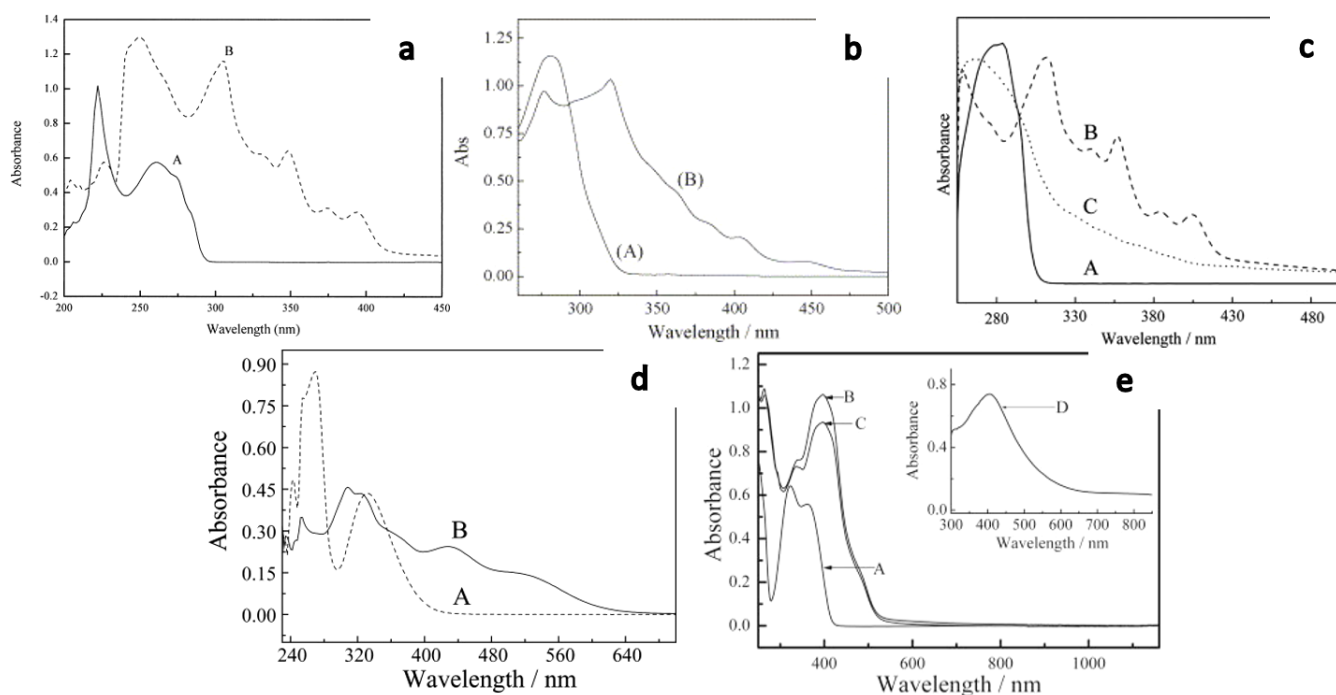


Рисунок 1. 4 – УФ-видимые спектры производных полииндола

Введение электронодонорных групп (метильной (Рисунок 1.5а, линия b), фенильной (Рисунок 1.5b, линия B), аминогруппы (Рисунок 1.5с, линия B), метоксильной (Рисунок 1.5d, линия B)) в полииндол обычно способствует сдвигу поглощения в сторону больших длин волн, что увеличивает поляризацию системы и приводит к усилению сопряжения [31, 40, 41, 48, 56]. Это, в свою очередь, влияет на увеличение электрооптической активности материала, делая его более привлекательным для различных оптоэлектронных применений.

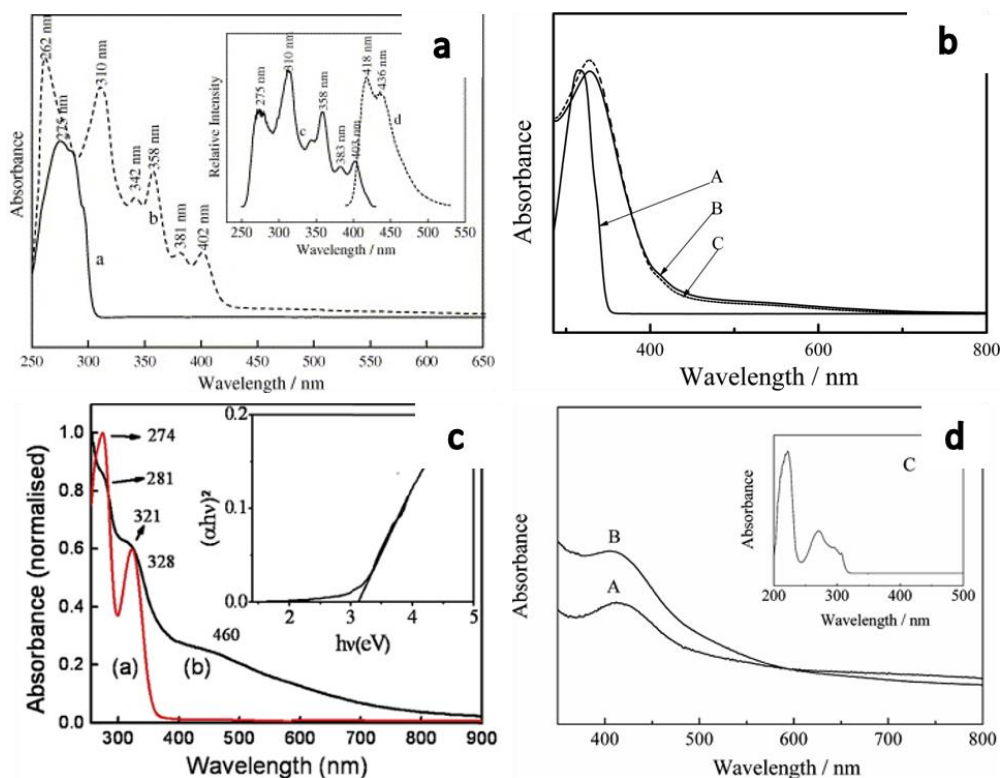


Рисунок 1. 5 – УФ-видимые спектры производных полииндола

1.3.3 Термогравиметрические свойства

Исследование термического поведения полимерных материалов, включая определение их стабильности при нагревании, оценку стадий деградации и анализ состава остатка, имеет важное значение для понимания их свойств и областей применения. В настоящей главе рассматриваются основные аспекты термогравиметрического анализа как мощного инструмента для исследования термических свойств полииндола и его производных.

В большинстве научных работ, посвященных изучению термических свойств полимерных материалов, обычно выделяется три основных этапа деградации с потерей массы. В редких случаях наблюдается два или четыре этапа, что обычно связано с особенностями структуры конкретного полимера [56]. Первый этап, как правило, характеризуется удалением физически сорбированной воды или другой влаги. На втором этапе происходит удаление низкомолекулярных примесей, остатков растворителей и легирующих анионов. Третий этап обусловлен деградацией основной полимерной цепи [2, 55].

На термостабильность полииндола влияют легирующие анионы и ПАВ. Полииндол, синтезированный без ПАВ, сохраняет 72% от исходной массы при 1173 К, в то время как при использовании SDS этот показатель снижается до 47% (Таблица 1.3) [9]. Термическая стабильность полииндола уменьшается в ряду: полииндол-APS > полииндол-FeCl₃ > полииндол-SDS/FeCl₃ > полииндол-TW80/FeCl₃ > полииндол-СТАВ/FeCl₃. Однако, введение сульфата полиоксиэтиленового эфира нонилфенола (NPES) в поли(6-хлориндол) повышает термическую стабильность, увеличивая остаток полимера с 11.9% (без ПАВ) до 73% при высоких температурах [22], что, вероятно, связано с природой ПАВ (Таблица 1.3).

Начало и скорость деградации полииндола также зависят от природы окислителей, используемых при его синтезе [14, 19, 70]. В частности, использование FeCl₃ и KIO₃ приводит к снижению термостойкости полимера. Так, полииндол, полученный с использованием FeCl₃, деградирует на 78% при температуре 510 °С [14], а полииндол, синтезированный с KIO₃, демонстрирует деградацию на 67% уже при 340 °С. В отличие от них, полииндол, синтезированный с (NH₄)₂S₂O₈, показывает аналогичную степень деградации (67%) только при более высокой температуре – 600 °С [19, 70].

Введение заместителей существенно влияет на термические свойства производных полииндола. Так, поли(5-метоксииндол) более стабилен, чем поли(5-метилиндол) и поли(5-хлориндол) [40, 48]. Пленки поли(5-фториндола) проявляют более высокую термостабильность по сравнению с поли(5-хлориндолом) [45]. Введение трифторметильной группы повышает термостабильность, в то время как наличие брома ее снижает [43, 71]. Альдегидная группа стабилизирует ароматическую систему, повышая термостабильность поли(5-формилиндола) [38]. Нитрогруппа также увеличивает устойчивость полимера к разложению [50]. Фенильная, циано- и карбоксильная группы оказывают положительное влияние на термостабильность (Рисунок 1.6а-с, Таблица 1.3) [41, 44, 49].

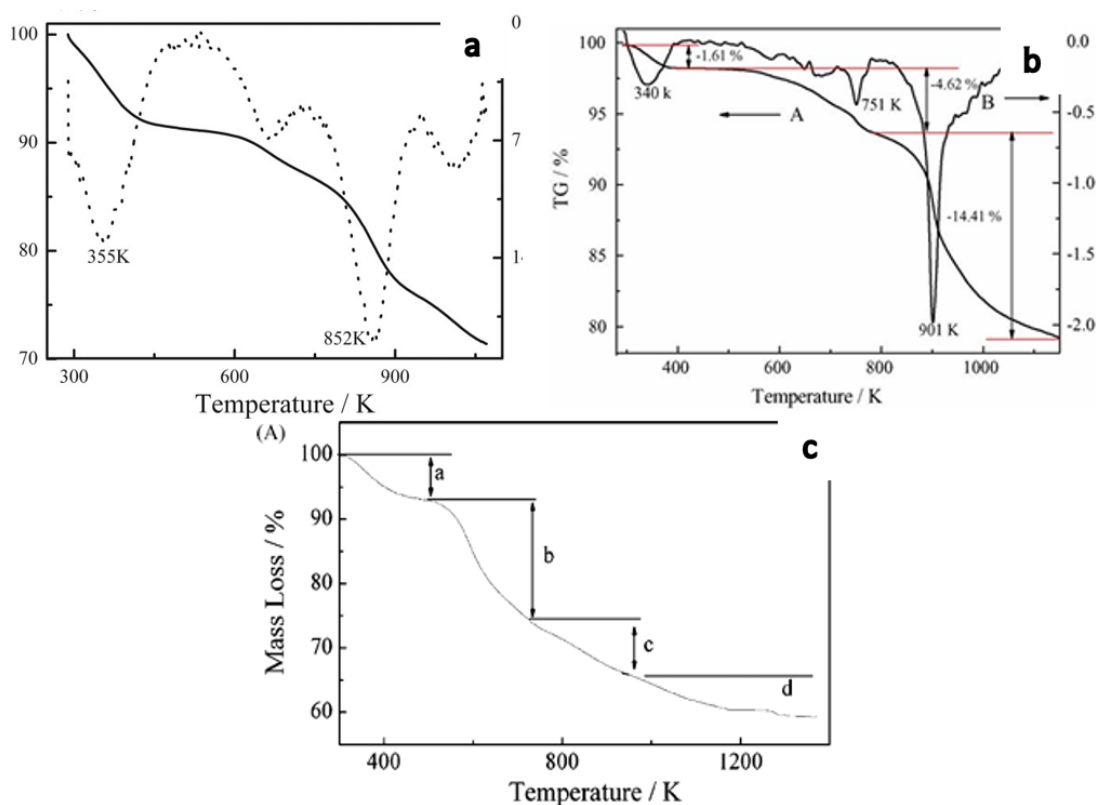
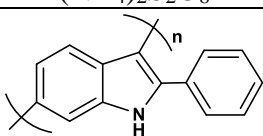
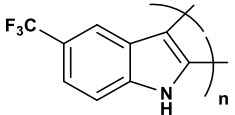
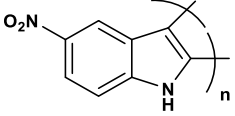
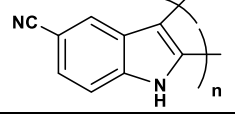
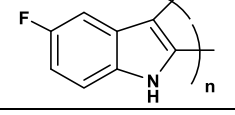
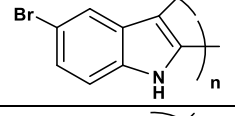
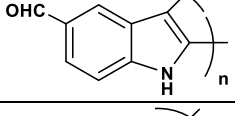
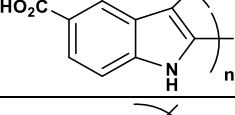
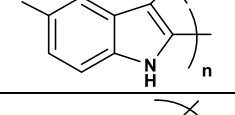
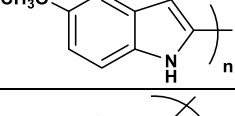
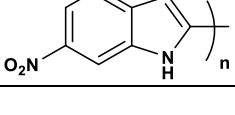


Рисунок 1. 6 – Термогравиметрические кривые производных полииндола

Таблица 1.3 – Термогравиметрические данные полииндола и его производных

Полимер	Термостабильность, К			Остаток, %	Ссылка
	Первый этап термической деградации	Второй этап термической деградации	Третий этап термической деградации		
Полииндол / $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	298-388	521-612	673-698	54.0	[62]
Полииндол / $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	298-373	373-873	-	33.0	[19]
Полииндол / FeCl_3	298-303	453-633	633-785	22.0	[14]
Полииндол -SDS / FeCl_3	298-373	448-806	806-1173	47.0	[9]
Полииндол -SDS / $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	298-373	494-724	812-1040	70.0	[70]
Поли(6-хлориндол) / $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	273-373	373-723	723-973	73.0	[22]
Поли(6-хлориндол) – NPES / $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	273-423	423-723	723-973	11.9	[22]
	285-521	725-950	950-1061	75.1	[41]

	298-592	696-910	910-1200	53.0	[71]
	288-380	618-733	800-1200	32.7	[49]
	299-379	557-771	846-1093	79.6	[51]
	300-485	485-548	640-1100	35.2	[45]
	280-603	603-873	900-1260	40.0	[43]
	273-400	700-800	800-1000	70.0	[38]
	303-500	550-765	1000-1370	69.2	[44]
	290-370	470-730	730-1160	39.4	[40]
	303-400	470-730	730-1200	40.2	[48]
	280-627	627-772	772-1059	43.5	[50]

Таким образом, термическая стабильность производных полииндола зависит от множества факторов, включая природу легирующих веществ, функциональных групп и условий синтеза.

1.3.4 Морфология

Морфология полимеров, определяющая их физико-химические и механические свойства, является ключевым фактором, влияющим на их

применение. Изучение морфологии позволяет понять внутреннюю организацию полимера и механизмы её формирования.

Морфология полииндола и его производных зависит от метода синтеза, природы окислителя и ПАВ, времени полимеризации и введения заместителей. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) является основным методом визуализации морфологических образований.

Метод синтеза оказывает существенное влияние на морфологию. Окислительная полимеризация приводит к образованию сферических агломератов (178 нм) [50] (Рисунок 1.7а), межфазная – к пучкам волокон (200-1000 мкм длиной, 5-25 мкм в диаметре) (Рисунок 1.7б) [58], электрохимический синтез – к пленке с гранулами в форме «цветков» (Рисунок 1.7с) [42], а микроволновой – к неправильным полым глобулам (Рисунок 1.7д) [19]. Различие между структурами поли(5-аминоиндола), полученными электрохимически и межфазно, подтверждает это влияние [50, 59].

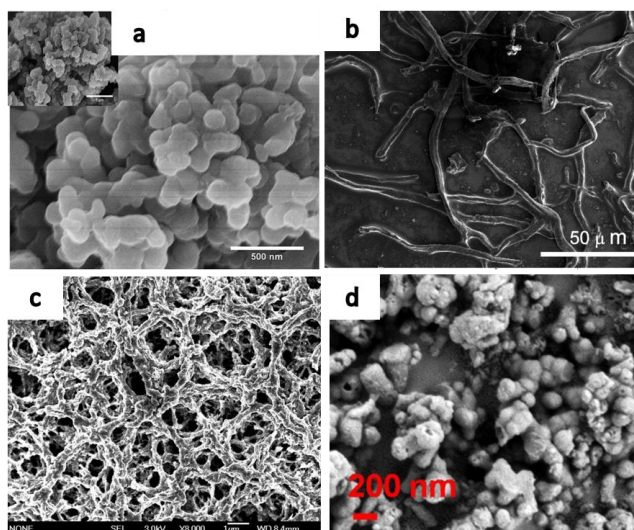


Рисунок 1.7 – Морфология полииндола в зависимости от метода синтеза

Выбор окислителя при химической полимеризации также важен. Использование $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ формирует полые глобулярные структуры (Рисунок 1.8а) [19], KIO_3 – глобулы меньшего размера (Рисунок 1.8с) [19], а FeCl_3 – макрозернистую структуру из мелких глобул или наночастиц (Рисунок 1.8д-е) [10, 72]. Условия среды реакции также влияют на морфологию при использовании

одного и того же окислителя CuCl_2 (Рисунок 1.8f-g) [25, 26]. Даже при использовании $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в MeCN возможно образование нанопроволок (Рисунок 1.8b) [73].

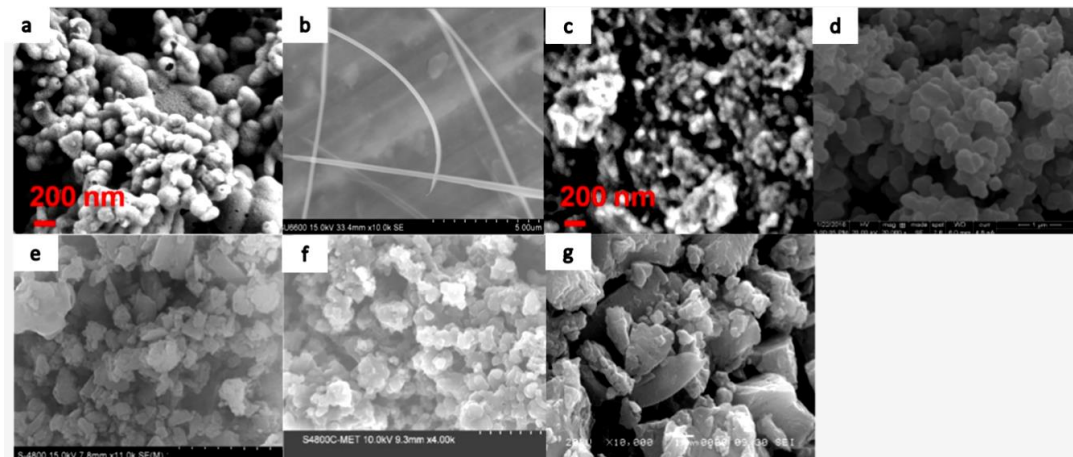


Рисунок 1.8 – Влияние типа окислителя на морфологию полииндола

ПАВ, формируя мицеллы, контролируют размер и форму полимерных частиц [9, 13, 17, 18, 59, 60, 70]. Разные типы ПАВ (катионные, анионные, неионогенные) формируют разную мицеллообразующую среду, влияющую на агломерацию и сферичность частиц [60].

СЭМ-изображения, полученные в динамике, демонстрируют морфологические изменения полииндола со временем (Рисунок 1.9a-b) [28].

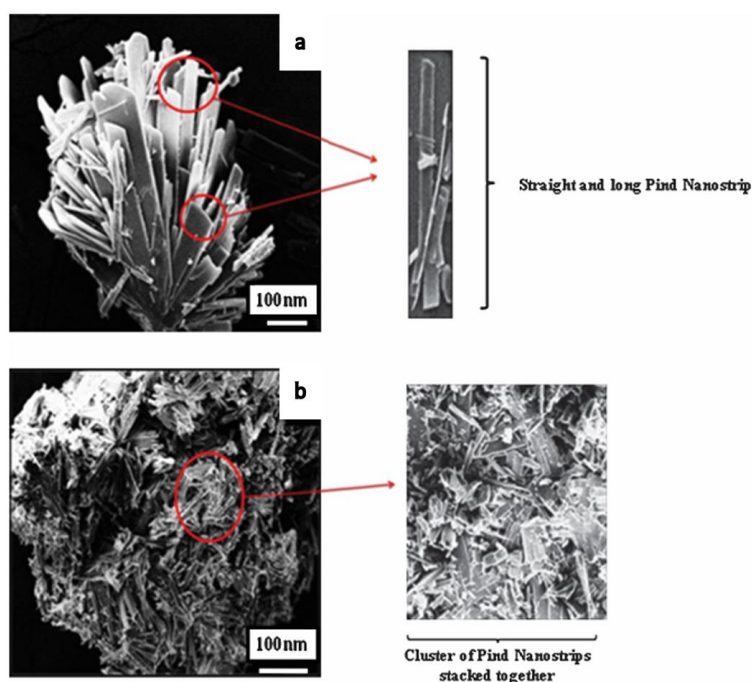


Рисунок 1.9 – СЭМ-изображения полииндола в (а) 10 мин.; (b) 24 ч

Различные заместители также влияют на морфологию. Метильные и метоксигруппы способствуют формированию гладкой или зернистой морфологии (Рисунок 1.10а) [40, 48], фенильные, циано-, фтор- и бром-заместители – упорядоченной грануловидной структуры (Рисунок 1.10b-d) [20, 41, 43, 45, 51], формильная группа – рыхлой, пористой сетчатой структуры (Рисунок 1.10е) [34], а хлорзаместитель – сферической морфологии (Рисунок 1.10f) [22].

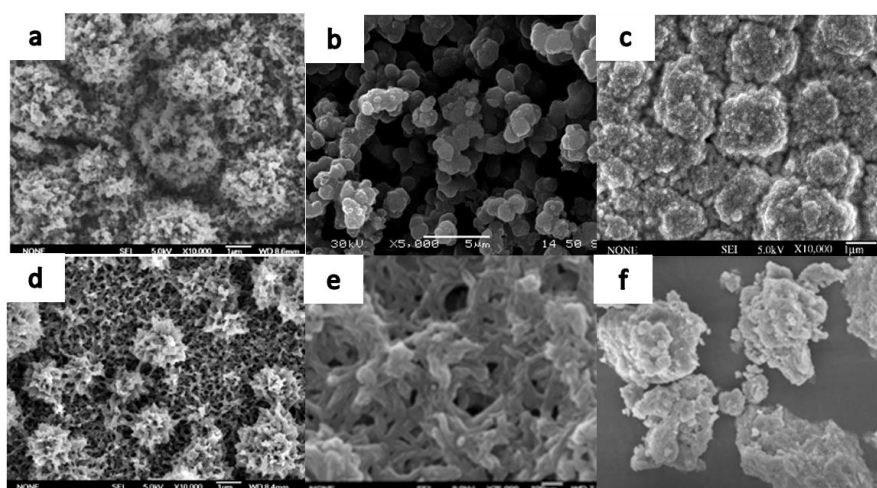


Рисунок 1.10 – Влияние типа заместителя на морфологию полииндола

Положение функциональной группы также играет роль. Поли(индол-5-карбоновая кислота) образует упорядоченную структуру с гранулами (Рисунок

1.11a) [44], а поли(индол-6-карбоновая кислота) – фибриллярную сеть (Рисунок 1.11b) [74]. Аналогично, поли(5-нитроиндол) демонстрирует грануловидную морфологию (Рисунок 1.11c) [49], а поли(6-нитроиндол) – гладкую и плотную поверхность [50]. Фторированный полииндол в 5-м положении имеет гребнеобразную структуру, а в 6-м – цветкообразную (Рисунок 1.11d-e) [71].

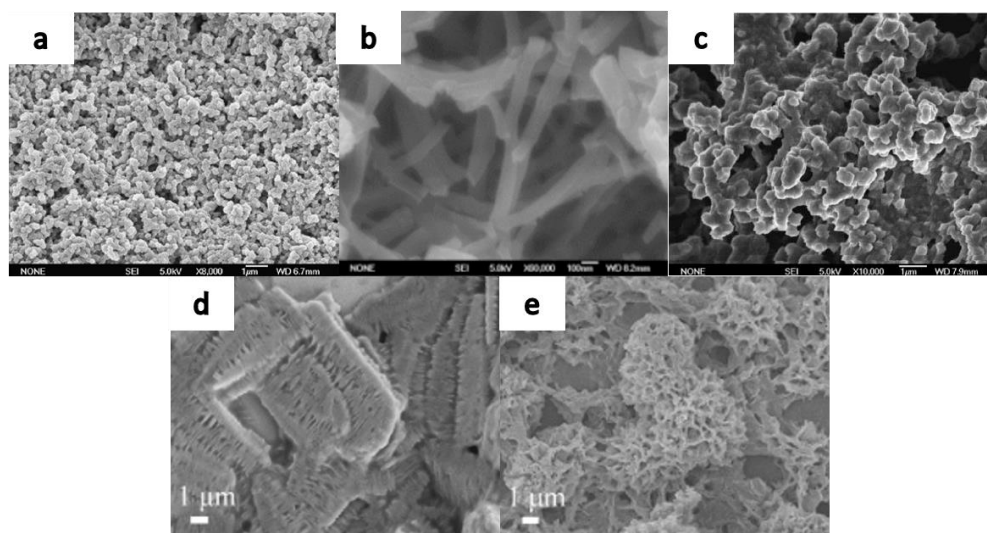


Рисунок 1.11 – Влияние положения функциональной группы на морфологию полииндола

Морфология полииндола и его производных существенно зависит от метода синтеза, типа окислителя и наличия функциональных групп. Это подтверждает ключевую роль структуры полимера в формировании его свойств. Целенаправленный контроль морфологии путем изменения условий синтеза и, соответственно, состава полимера открывает перспективы для оптимизации свойств материалов для конкретных применений. Понимание взаимосвязи между структурой и свойствами полииндола является важным шагом в разработке новых полимерных материалов с заданными характеристиками.

1.3.5 Электропроводность

Полииндол характеризуется низкой электропроводностью, что ограничивает его применение в электронике и энергетике. Это связано, вероятно,

с такими структурными особенностями, как недостаточная степень легирования, аморфная и нерегулярная морфология.

Результаты исследований электрических свойств полииндола, представленные в ряде работ [11, 12, 29, 75, 76], указывают на сложность установления четкой зависимости электропроводности от мольного соотношения мономера и окислителя. Наблюдаемые изменения проводимости не демонстрируют явной корреляции с указанным соотношением (Таблица 1.3). В этих исследованиях синтез полииндола осуществлялся с использованием FeCl_3 в CHCl_3 в качестве растворителя при различных соотношениях окислителя и мономера. Так, в работе [11] соотношение FeCl_3 к индолу было установлено равным 2, что привело к электропроводности 9.64×10^{-3} См/см, в то время как в исследовании [12] при соотношении 5:2 электропроводность снизилась до 2.21×10^{-3} См/см. В работе [75] зафиксировано значение электропроводности 5.10×10^{-3} См/см при молярном соотношении окислителя к мономеру 4:1. В исследовании [29] синтезированный полииндол при соотношении 2:3 продемонстрировал электропроводность 2.10×10^{-4} См/см, в то время как в работе [76] при соотношении окислителя к мономеру, равном 5, электропроводность достигла значения 1.5×10^{-1} См/см. Таким образом, можно отметить, что увеличение количества окислителя по отношению к мономеру зачастую приводит к повышению электропроводности, что, вероятно, обусловлено более эффективной полимеризацией и формированием более проводящих структур. Однако при значительно высоких или низких соотношениях могут наблюдаться как увеличение, так и снижение электропроводности, что свидетельствует о сложном характере влияния соотношения реагентов на структуру и свойства полимера.

Анализ литературных данных подтверждает, что FeCl_3 является одним из наиболее подходящих окислителей для получения полииндола с высокой электропроводностью (Таблица 1.4) [11, 12, 29, 60, 75-77]. Использование $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве окислителя приводит к значительно более низким значениям электропроводности, например, 2.16×10^{-4} См/см [60]. Аналогично, полииндол, синтезированный с использованием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, продемонстрировал

электропроводность 1.56×10^{-7} См/см, а в случае применения CuCl_2 – 2.80×10^{-6} См/см [25]. Как отмечалось ранее, синтез полииндола с использованием FeCl_3 обеспечивает более высокие показатели электропроводности по сравнению с аналогами, полученными при использовании $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, а также CuCl_2 . Это обусловлено меньшим уровнем переокисления полимера при использовании FeCl_3 , поскольку переокисляющие агенты могут разрушать структурные цепи сопряжения и препятствовать свободному движению электронов по полимерной матрице [60, 78].

Для повышения электропроводности полииндола используются различные методы, в частности:

- Метод электропрядения позволяет получать нановолокна полииндола, электропроводность которых находится в диапазоне от 0.16 до 0.24 См/см [63]. Считается, что электропроводность волокон зависит как от их внутренних свойств, так и от геометрической структуры. Уплотнение полимерных цепей в условиях высокой электрической напряженности способствует улучшению межцепного взаимодействия и увеличению плотности волокон, что, в свою очередь, повышает их электропроводность.

- Метод электрохимического осаждения, при котором установлено, что электропроводность полииндола зависит от выбранного электролита. Так, электропроводность пленки полимера, полученной из чистого VFEE, составила 10^{-1} См/см [79], в то время как проводимость полииндола, синтезированного в среде MeCN с использованием перхлората лития (LiClO_4) имела значение 3×10^{-2} См/см (Таблица 1.4) [42].

- Введение ПАВ. Результаты, представленные в ряде работ [9, 60], свидетельствуют о возможности повышения электропроводности полииндола введением ПАВ (Таблица 1.4). Анализ различных видов ПАВ показал, что электропроводность полииндола, синтезированного с использованием анионного ПАВ (SDS), превосходит показатели, полученные при применении катионных и неионогенных ПАВ. В частности, СТАВ и TW80 обеспечивают меньшую эффективность легирования по сравнению с SDS, что подтверждается уровнем

легирования. Повышение электропроводности при использовании SDS обусловлено природой и размером молекул этого ПАВ: благодаря малому размеру молекул SDS достигается более эффективное взаимодействие с полимерной матрицей, что способствует увеличению электропроводности полииндола. Объемные цепи других ПАВ создают стерические препятствия, что, в свою очередь, влияет на структурную неупорядоченность и транспорт заряда по полимерной цепи [80]. На основе полученных данных можно заключить, что электропроводность полииндола в присутствии различных ПАВ изменяется в следующем порядке: полииндол-SDS > полииндол-СТАВ > полииндол-TW80. Стоит отметить, однако, что в работе [70] был получен показатель электропроводности в диапазоне 10^{-5} См/см при использовании SDS, что противоречит результатам, полученным в исследованиях [9, 17, 60, 81, 82].

Таблица 1.4 – Электропроводность полииндола при различных условиях синтеза

Условие синтеза	Электропроводность (См/см)	E_a (В)	Ссылка
Полииндол / $FeCl_3$	9.64×10^{-3}	-	[11]
Полииндол / $FeCl_3$	2.21×10^{-3}	-	[12]
Полииндол / $FeCl_3$	5.10×10^{-3}	-	[75]
Полииндол / $FeCl_3$	2.10×10^{-4}	-	[29]
Полииндол / $FeCl_3$	1.5×10^{-1}	1.0	[76]
Полииндол / $FeCl_3$	1.03×10^{-4}	-	[9]
Полииндол / $FeCl_3$	1.15×10^{-3}	-	[60]
Полииндол / $FeCl_3$	$10^{-2} - 10^{-1}$	-	[77]
Полииндол / $(NH_4)_2S_2O_8$	2.16×10^{-4}	-	[60]
Полииндол / $(NH_4)_2S_2O_8$	-	0.81	[83]
Полииндол – SDS / $FeCl_3$	1.40×10^{-4}	-	[9]
Полииндол – SDS / $(NH_4)_2S_2O_8$	5.04×10^{-5}	-	[60]
Полииндол – SDS / $FeCl_3$	3.46×10^{-4}	-	[60]
Полииндол – СТАВ / $FeCl_3$	8.58×10^{-5}	-	[60]
Полииндол – TW80 / $FeCl_3$	3.74×10^{-5}	-	[60]

Полииндол –SDS /FeCl ₃	5.50×10^{-5}	-	[70]
Полииндол / K ₂ S ₂ O ₈	1.56×10^{-7}	-	[25]
Полииндол / CuCl ₂	2.80×10^{-6}	-	[25]
Полииндол – 10 м.	2.2×10^{-3}	-	[28]
Полииндол – 24 ч.	4.1×10^{-2}	-	[28]
Полииндол ^a в VFEE	10^{-2}	0.78	[42]
Полииндол ^a в MeCN и LiClO ₄	3×10^{-2}	0.91	[42]
Полииндол ^b	0.16-0.24	1.10	[63]
Полииндол ^c	-	0.71	[59]
Полииндол ^c	-	0.57	[58]
Полииндол ^d	-	0.61	[58]
Полииндол ^e	-	0.60	[59]

Примечание: ^aэлектрохимическая полимеризация; ^bэлектропрядение; ^cмежфазная полимеризация; ^dполимеризация в объеме; ^eполимеризация в двух смешивающихся растворителях

В работе [24] было обнаружено существенное влияние времени полимеризации на электропроводность полииндола. Анализ образцов, синтезированных в течение 10 мин. и 24 ч., показал, что их электропроводность составляет 2.2×10^{-3} и 4.1×10^{-2} См/см соответственно (Таблица 1.4). Предполагается, что эти различия вызваны изменениями в электроактивных свойствах, длине сопряжения, морфологии полимера и доступе к реактивным центрам.

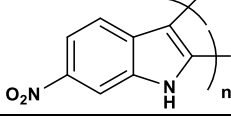
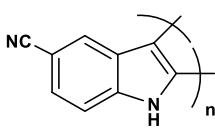
В проводящих полимерах электропроводность в значительной степени определяется структурными особенностями и природой функциональных групп, входящих в состав мономеров или полимерных цепей. Введение заместителей, таких как нитро-, циано-, бром-, фтор-, карбоксильные или метильные группы, оказывает заметное влияние на электронную структуру и, следовательно, на электропроводность полимера.

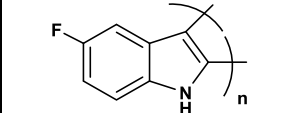
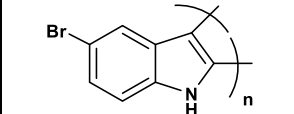
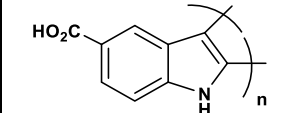
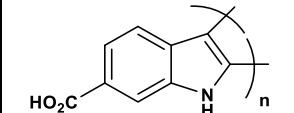
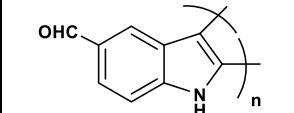
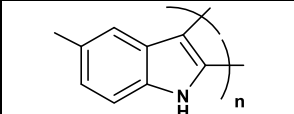
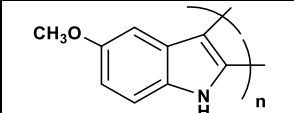
Электроноакцепторные группы (нитро-, циано-, бром-, фтор-, карбоксильные) усиливают электроноакцепторные свойства полимерной цепи, повышая её электроотрицательность. Это приводит к снижению степени

сопряжения π -системы и уменьшению подвижности носителей заряда [43, 45, 49-51, 67, 84, 85]. В результате электропроводность таких полимеров обычно невысока. В то же время электродонорные группы (метильная и метоксигруппы) способствуют увеличению степени сопряжения цепи и повышению подвижности носителей заряда, что может приводить к росту электропроводности [40, 46, 48]. Эти функциональные группы улучшают перенос заряда и стабилизируют проводящее состояние полимера (Таблица 1.5).

На электропроводность поли(5-цианоиндола) заметно влияют условия синтеза. Электропряденный полимер имеет более высокую электропроводность по сравнению с полимерами, полученными химическим окислением или электрохимическим осаждением [20, 45, 84]. Это связано с тем, что электропроводность поли(5-цианоиндола), полученного электропрядением, возрастает при уменьшении диаметра волокна из-за более плотного уплотнения цепей и улучшения межцепного взаимодействия (Таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Электропроводность полииндолов при различных условиях синтеза

Полимер	Условия синтеза	Электропроводность (См/см)	E_a (В)	Ссылка
	LiClO ₄ / MeCN	10 ⁻³ - 10 ⁻⁴	0.20	[46]
	BFEE	10 ⁻²	1.01	[41]
	MeCN	-	1.20	[49]
	BFEE + 10% ДЭ	10 ⁻²	0.82	[67]
	BFEE + 10% ДЭ	0.08	1.44	[50]
	ТВАТФВ / MeCN	*	1.28	[50]
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , CHCl ₃	1.8 × 10 ⁻¹	-	[20]
	BFEE + 50% ДЭ+ТВАТФВ	10 ⁻²	1.10	[51]
	LiClO ₄ / MeCN	2.5 × 10 ⁻²	-	[84]

	BFEE	7.1×10^{-2}	-	[45]
	BFEE	10^{-2}	0.61	[43]
	BFEE + 80% ДЭ	10^{-2}	0.50	[44]
	LiClO ₄ / MeCN	3.16×10^{-3}	-	[86]
	BFEE + 80% ДЭ	2.8×10^{-1}	-	[87]
	TBATFB / MeCN	2.43×10^{-2}	-	[34]
	BFEE + 50% ДЭ+TBATFB	10^{-2}	0.95	[40]
	BFEE	1.2×10^{-1}	0.00	[48]

Для расширения области применения полииндолов актуальна разработка методов повышения их электропроводности, включая легирование, введение проводящих добавок, а также синтез композитных и гибридных материалов.

1.3.6 Электрохимические свойства

Исследование электрохимического поведения полимеров имеет первостепенное значение для расширения горизонтов их применения в передовых технологиях. Тщательное изучение окислительно-восстановительных процессов позволяет оптимизировать характеристики материалов, обеспечивая более высокую эффективность и стабильность.

Типичные стационарные циклические вольтамперограммы (ЦВА) полииндола характеризуются широкими анодными и катодными пиками, причем пиковые плотности тока часто пропорциональны скорости сканирования, что

свидетельствует об обратимости окислительно-восстановительных процессов. В ряде случаев анодный и катодный пиковые потенциалы не зависят от скорости сканирования, что также указывает на обратимый характер этих реакций.

Анализ электрохимических свойств полииндола, синтезированного различными методами (межфазной и полимеризации в массе), свидетельствует о его хорошей сопряженности и высоком качестве плёнки [57-59]. Пленки, полученные из чистого VFEE, демонстрируют более низкие окислительно-восстановительные потенциалы и лучшую обратимость, указывая на формирование структуры с более длинными цепями и меньшим числом дефектов (Рисунок 1.12а). В то же время, пленки из MeCN требуют более высоких потенциалов, что может быть связано с меньшей степенью конъюгации и большей структурной «шероховатостью» (Рисунок 1.12b) [42, 88].

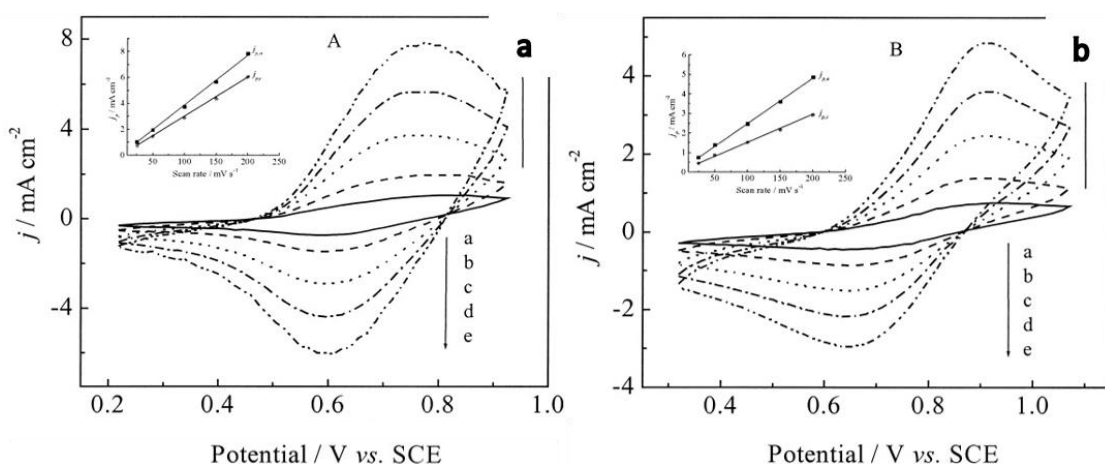


Рисунок 1.12 – Циклические вольтамперограммы пленок полииндола, полученных с использованием различных электролитов: (а) VFEE и (б) TBATFB/MeCN, при разных скоростях сканирования

Химическая окислительная и микроэмульсионная полимеризации предоставляют возможность получения полииндолов с различной морфологией (микросферы, наностержни), что, в свою очередь, влияет на электрохимическую активность и стабильность. Микросферы и наностержни, как правило, демонстрируют расширенные пики и хорошую обратимость реакций, что обусловлено увеличенной площадью поверхности и более эффективными процессами легирования-делегирования ионов [57, 83]. Полимеры,

синтезированные в смешанных растворителях, характеризуются более стабильными и обратимыми реакциями благодаря формированию более длинных цепей и уменьшению количества дефектов, в то время как электропрядение позволяет получать нановолоконные структуры с высокой электроактивностью и проводимостью (Рисунок 1.13а-б, Таблица 1.5) [59, 63].

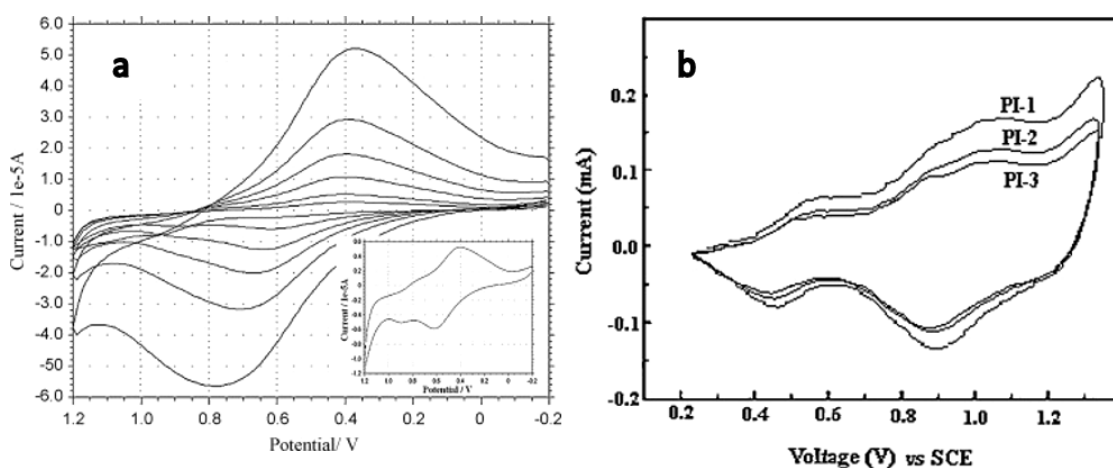


Рисунок 1.13 – Циклические вольтамперограммы полииндола, полученного двумя разными методами: (а) в системе двух смешивающихся растворителей и (б) методом электропрядения, при различных скоростях сканирования

Примечательно, что окислительно-восстановительные потенциалы поли(5-цианоиндола) демонстрируют относительную стабильность в различных средах, указывая на устойчивость [31, 51, 89]. В то же время сравнительный анализ карбоксилированных полииндолов показал, что поли(2- и 6-карбоксииндолы) обладают более выраженными электрохимическими свойствами по сравнению с поли(5-карбоксииндолом), что связано с различной скоростью формирования полимерных пленок [53]. Электрохимические свойства поли(5-карбоксииндола) зависят от природы электролита, влияя на стабильность. Сдвиги потенциалов и другие эффекты, наблюдаемые при окислительно-восстановительных реакциях (например, для поли(5-формииндола) и поли(5-фториндола)), обусловлены перестройками цепей и межфазными явлениями (Рисунок 1.14а-б, Таблица 1.5) [38, 44, 45]. Аналогично, электрохимическая активность поли(5-метоксииндола) коррелирует с типом электролита (Рисунок 1.14с) [48]. ЦВА поли(5-аминоиндола) характеризуются широкими пиками, а электрохимическое поведение поли(5-

броминдола) определяется используемым растворителем (Рисунок 1.14d-e) [33, 43, 56, 65].

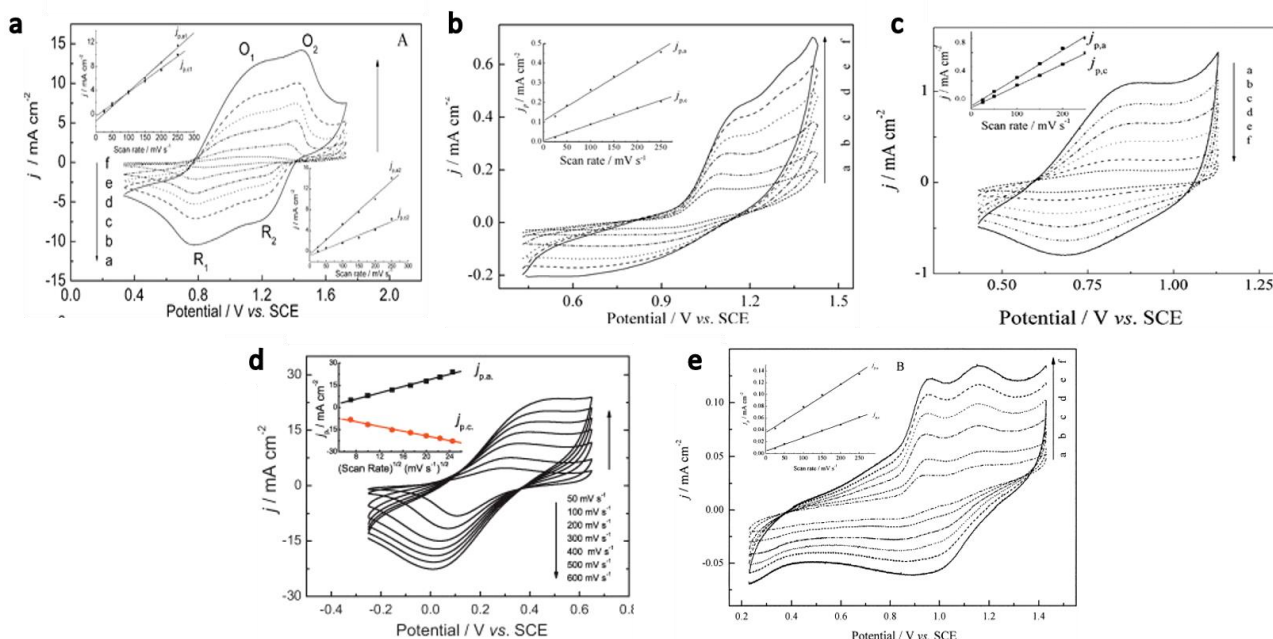


Рисунок 1.14 – Циклические вольтамперограммы полииндола, модифицированного различными функциональными группами: (а) формильной, (b) фтор-, (c) метоксильной, (d) бром- и (e) аминогруппами

Таким образом, электрохимическое поведение полииндолов и их производных представляет собой сложную картину, зависящую от множества факторов, включая метод синтеза, морфологию, природу электролита и функциональные группы.

1.4 Сополимеры

Сополимеризация является ключевым методом для модификации структуры и свойств сопряженных полимеров, позволяя получать материалы с уникальным сочетанием характеристик, отличным от композитов и смесей, и занимающим промежуточное положение между свойствами гомополимеров. В настоящем разделе представлено систематическое исследование основных подходов к синтезу разнообразных сополимеров на основе индола, анализируются их физико-химические свойства и рассматриваются потенциальные области применения.

1.4.1 Сополимеры на основе индола и анилина

Химическая окислительная полимеризация является одним из основных методов синтеза сополимеров на основе индола и анилина, при котором в качестве допантов используют хлористоводородную [90-93] или бензолсульфоновую кислоты [94], а в качестве окислителей – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [90, 92], FeCl_3 [91, 93] или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [94] (Схема 1.4). К специфическим условиям проведения реакции можно отнести низкотемпературный синтез [91-92] и использование поверхностно-активных веществ, таких как додецилсульфат натрия [91-93].

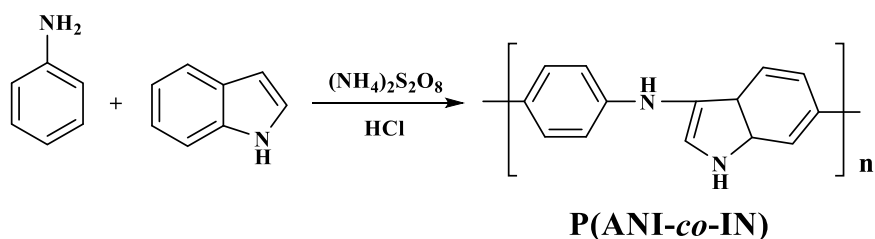


Схема 1.4

Анализ изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ) для сополимера P(ANI-co-IN) [90], показал, что материал состоит из сферических частиц со средним диаметром ~53 нм. S. Mozaffari и др. [93] наблюдали аналогичную морфологию поверхности для сополимера ПАНИ/полииндол, характеризующуюся множеством мезопористых сферических частиц размером от 12.5 до 37.7 нм. В то же время СЭМ-изображения сополимера, полученные другими исследователями [92], демонстрируют капустообразную структуру, что существенно отличается от сферической морфологии, наблюдавшейся в работах [90, 93].

С целью подтверждения факта образования сополимера и изучения его термической стабильности были выполнены исследования методом термогравиметрического анализа. Полученные кривые свидетельствуют о том, что введение индольного гетероциклического фрагмента приводит к увеличению жесткости полимерных цепей и, как следствие, повышению термической

стабильности сополимеров по сравнению с гомополимерами [90-94]. Циклические вольтамперограммы, представленные в работе [93], демонстрируют наличие двух пар редокс-пигов, отражающих процессы потери или приобретения электронов электролитной пары йод/трийодид в химической реакции.

Синтезированные сополимеры были исследованы на предмет применения в различных областях. В частности, композитный материал на основе восстановленного оксида графена, диоксида титана и P(ANI-co-IN) продемонстрировал высокую фотокаталитическую активность в процессе деградации катионного красителя родамина В под воздействием УФ-видимого излучения в течение 80 мин [90]. В работе [91] сообщается об исследовании газочувствительных свойств композитов на основе PANI-co-PIN, модифицированных наночастицами Cu-Al₂O₃, которые показали превосходную чувствительность и скорость отклика на аммиак при комнатной температуре.

P. Chaubisa и др. [94] провели комплексное исследование антибактериальных свойств сополимеров PANI-co-PIN по отношению к различным штаммам микроорганизмов, включая *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. pyogenes* и *S. aureus*. Кроме того, была оценена противогрибковая активность сополимеров в отношении *A. clavatus*, *A. niger* и *C. albicans*. Противотуберкулезная активность исследовалась на *Mycobacterium tuberculosis*, а противомаларийные свойства – на паразите *Plasmodium falciparum*.

Композиты P(ANI-co-IN)/CNT-COOH и P(ANI-co-IN)/GO были изучены в контексте удаления катионных красителей метиленового синего и малахитового зеленого из водных растворов. Показано, что данные материалы демонстрируют максимальную адсорбционную емкость на уровне 384 и 434 мг/г соответственно [92]. Помимо этого, сополимеры нашли применение в качестве противоэлектродов в сенсibilизированных красителем солнечных элементах [93].

1.4.2 Сополимеры на основе индола и пиррола

S. Sankar [95] описал химическую сополимеризацию индола и пиррола в среде 1 М HCl и FeCl₃ (Схема 1.5), отметив пригодность полученного сополимера PPy-co-PIN для определения концентрации аммиака при комнатной температуре.

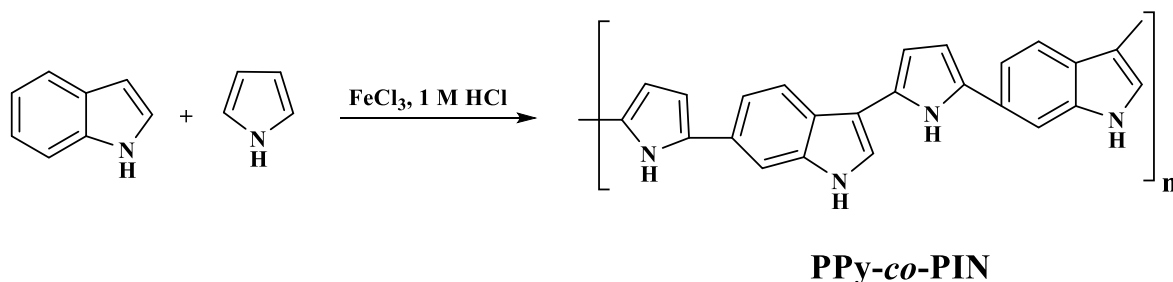


Схема 1.5

Электрохимический синтез сополимеров PPy-co-PIN в среде MeCN с перхлоратом лития в качестве электролита был осуществлен F. Koleli [96] и K. Dhanalakshmi [97]. Установлено, что ЦВА сополимеров PPy-co-PIN отличаются по форме от ЦВА гомополимеров, что свидетельствует об образовании нового электроактивного материала, термочувствительного, подобно исходным полимерам. Измерения *in situ* показали переменную электропроводность, достигающую максимума при потенциале ~500 мВ (максимум на ЦВА) и возрастающую при переокислении свыше 800 мВ, что связывается со стабильностью и степенью окисления материала.

Показано [97], что увеличение концентрации пиррола при синтезе повышает электропроводность сополимеров и увеличивает пиковые токи на ЦВА. Увеличение концентрации индола ухудшает окислительно-восстановительные свойства и снижает электроактивность.

В работе [98] представлены результаты комплексного исследования сополимеров, синтезированных эмульсионной полимеризацией и полимеризацией в растворе. Сополимер EMY-APS (эмульсионная полимеризация в присутствии (NH₄)₂S₂O₈ и SDS) продемонстрировал наилучшую растворимость и электропроводность (7.26×10^1 См/см). Методом электронной микроскопии

установлено, что сополимеры EMY-APS и EMY-BPO имеют сферическую морфологию с частицами размером до 20 нм, в то время как для сополимера SOL (полимеризация в растворе) характерна кластерная морфология. Все синтезированные сополимеры обладали высокой термической стабильностью, особенно EMY-APS (выход угля при 600 °С около 68%). Также были исследованы антикоррозионные, антибактериальные и антиоксидантные свойства полученных материалов.

1.4.3 Сополимеры на основе индола и 3,4-этилендиокситиофена

Поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT) широко используется благодаря высокой электропроводности, экологической стабильности, узкой ширине запрещенной зоны и хорошим электрохимическим свойствам. В целях объединения его преимуществ с полииндолом (характеризующимся низкой электропроводностью) были проведены реакции сополимеризации [99, 100].

Tzi-Yi Wu и др. [99] получили сополимер на основе индол-6-карбоновой кислоты и 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) методом электрохимического осаждения в среде MeCN (Схема 1.6). Полученный материал обладал агрегированной «облакоподобной» морфологией, а композит на его основе показал наибольшую плотность тока и стабильность к окислению метанола, что свидетельствует о его перспективности в качестве катализатора окисления метанола.

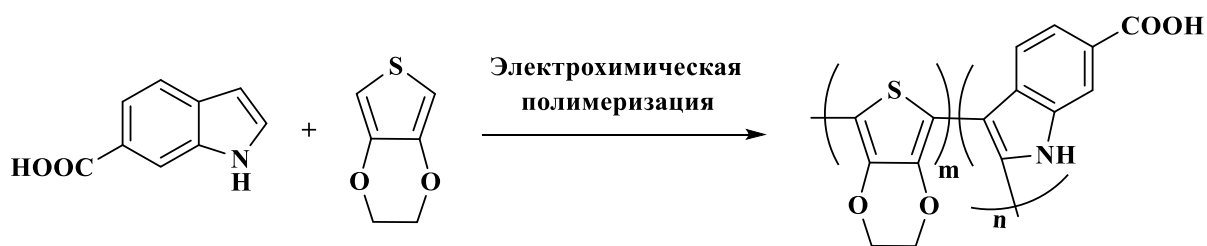


Схема 1.6

В работе [100] были синтезированы сополимеры индола и EDOT. Изучено влияние потенциала полимеризации и соотношения мономеров на свойства сополимеров, показано, что потенциал 1.1 В оптимален для электросополимеризации. Полученный сополимер продемонстрировал высокую электропроводность (26.74 См/см), хорошую окислительно-восстановительную активность, емкостные свойства и термическую стабильность.

1.4.4 Сополимеры на основе индола и тиофена

Полиothiофен обладает рядом преимуществ для электронных применений благодаря высокой электропроводности, экологической и термической стабильности, а также является наиболее изученным среди сопряженных полигетероциклов. В работе [101] успешно осуществили электрoхимическую сополимеризацию индола и 3-метилтиофена (3MeT) в среде BFEE (Схема 1.7). Введение индольного мономера улучшило термические свойства, электрoхимическую активность и вызвало батохромный сдвиг (красное смещение) в спектре поглощения сополимеров. Однако растворимость сополимера в органических растворителях оказалась ограниченной. Гомополимер 3-MeT обладает высокой электропроводностью (2.82 См/см), значительно превышающей проводимость полииндола (0.16 См/см); сополимеры, содержащие 3MeT, демонстрируют промежуточные значения проводимости, что свидетельствует о положительном влиянии 3MeT на электропроводность. Морфология сополимера характеризуется «цветной капустой».

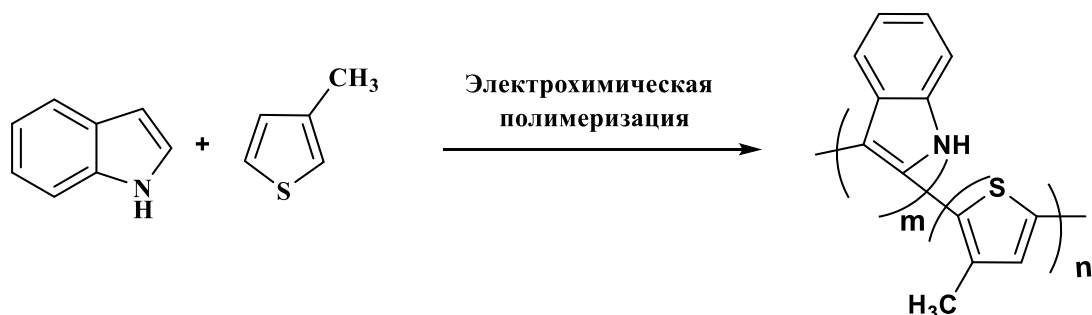


Схема 1.7

Сополимеры индола и тиофена были синтезированы методом химического окисления с использованием FeCl_3 в качестве окислителя [102, 103]. Синтезированный сополимер обладал микроглобулярной морфологией и демонстрировал высокую термическую устойчивость. Проводимость полученного материала увеличивалась с ростом температуры, что авторы связывают с повышением концентрации подвижных носителей заряда и сегментальной подвижности полимерных цепей. Сополимер Poly(In-co-T), полученный эмульсионной полимеризацией, показал электропроводность $5.06 \cdot 10^{-4}$ См/см и был применен для создания диагностического биосенсора гемоглобина [104].

1.4.5 Сополимеры на основе индола и карбазола

Поликарбазол и его производные находят широкое применение в оптоэлектронных устройствах. Электрохимически осажденные сополимеры на основе индола и карбазола описаны в ряде работ [105-107]. Так, в работе [105] сообщается о создании электрохромного устройства на базе сополимера 6-индолкарбоновой кислоты и карбазола, характеризующегося высоким оптическим контрастом (32.0%) и эффективностью окрашивания ($372 \text{ см}^2/\text{Кл}$) при длине волны 575 нм (Схема 1.8). Альтернативное устройство, основанное на сополимере 6-индолкарбоновой кислоты и 4,4'-бис(*N*-карбазолил)-1,1'-бифенила [106], продемонстрировало оптический контраст 42% и эффективность окрашивания $634 \text{ см}^2/\text{Кл}$ при 587 нм. Сополимер, полученный методом химической окислительной полимеризации, обладал электропроводностью 2.97×10^{-4} См/см, возрастающей при увеличении содержания карбазольных звеньев.

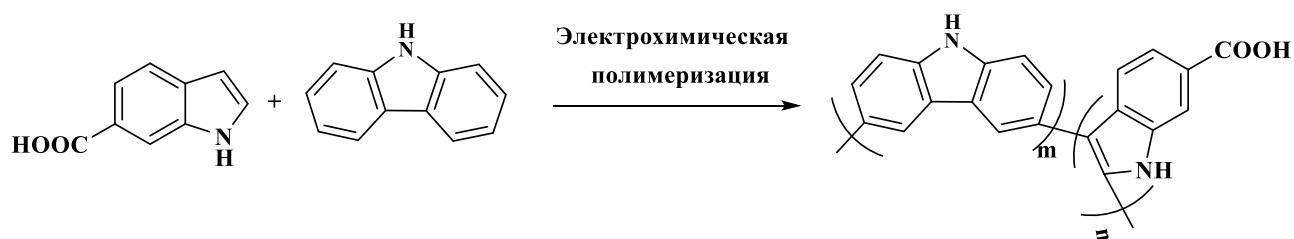


Схема 1.8

1.4.6 Сополимеры на основе индола и других мономеров

Gipstein и др. [108] разработали методику синтеза сополимеров на основе *N*-винилиндола с использованием различных мономеров, включая индол, *N*-метилиндол, инден, кумарин и малеиновый ангидрид. Выходы целевых сополимеров варьировались от 17.5% до 78%, в зависимости от используемого мономера.

Оригинальный метод получения сополимеров включает нагревание индола с терефталевым альдегидом в тefлоновом автоклаве в присутствии 1 М HCl (Схема 1.9) [109]. Полученный сополимер Ind-POF характеризовался аморфностью и нерастворимостью, а также формированием сферических частиц диаметром 2-3 мм, поверхность которых была покрыта нитевидными структурами.

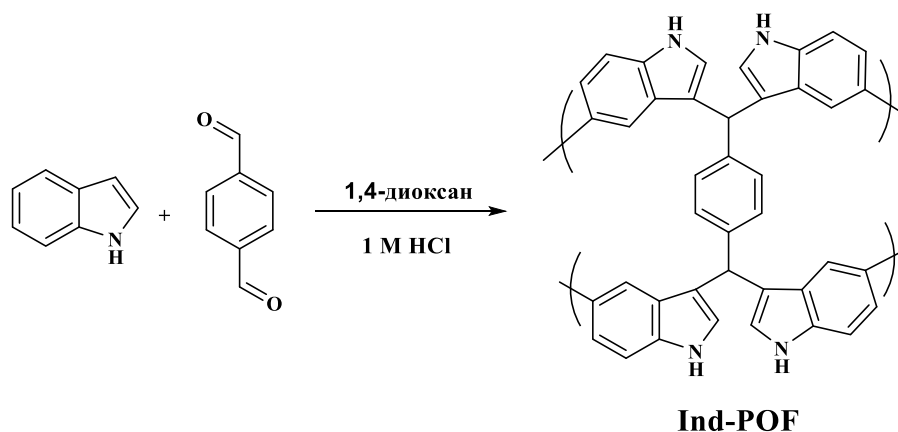


Схема 1.9

В работе [110] описан химический и электрохимический синтез сополимера поли(индол-4-аминохинальдина). Химический синтез проводили с использованием FeCl_3 в качестве окислителя в смеси MeCN и 1 М HClO_4 (1:4). Оптимальными условиями для электрохимического синтеза признаны скорость сканирования 80 мВ/с, 30 циклов и соотношение концентраций индола и 4-аминохинальдина 1:1 в среде MeCN/1 М HClO_4 (1:4). Установлено, что сополимер с соотношением мономеров 1:1 демонстрирует более однородную и пористую

структуру поверхности. Результаты ТГА указывают на повышенную термическую стабильность сополимера по сравнению с полииндолом. Исследования растворимости показали, что полученный сополимер проявляет хорошую растворимость в ряде органических растворителей (MeOH, EtOH, ТГФ, MeCN и CH₂Cl₂) и воде, однако не растворяется в бензоле.

Таким образом, синтез сополимеров представляет собой эффективный подход к созданию материалов с уникальным набором физико-химических свойств, сочетающих в себе преимущества исходных полимерных компонентов. Варьируя состав и методы синтеза, можно получать материалы с улучшенной электропроводностью, термической и химической стабильностью, что открывает широкие перспективы для их применения в различных областях науки и техники, включая электронику, энергетику, сенсоры и медицину.

1.5 Применение полииндолов

Полииндол, благодаря своей уникальной структуре, проявляет свойства перспективного адсорбента для широкого спектра загрязняющих веществ. Он демонстрирует хорошие результаты в очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов. Например, Z. Cai и др. [111] разработали нановолокна полииндола, полученные методом электроформования, которые эффективно адсорбируют ионы Cu (II) из водных растворов. Аналогично, нановолокна полииндола, функционализированные амидоксимными группами, были успешно использованы для удаления Pd (II) и Cd (II) из сточных вод [23], а также для сорбции Cr(VI) [112].

Электропроводящие свойства полииндола делают его перспективным катализатором, способным регулировать селективность, активность и стабильность химических реакций [26, 31, 113]. Исследования показали, что данный полимер может выступать в роли гетерогенного катализатора в синтезе 3,3'-арилметилен-бис-индолов, обеспечивая высокие выходы продукта при использовании различных заместительных альдегидов и индола при нагревании

[26]. Кроме того, М. Warczak и др. [31] продемонстрировали эффективность полииндола в электрокаталитическом производстве перекиси водорода посредством двухэлектронного восстановления кислорода, достигнув высоких показателей эффективности, селективности и стабильности.

Высокая чувствительность, короткое время отклика и биосовместимость полииндола обуславливают его применение в качестве сенсорного материала [114, 115]. Полииндолы, содержащие карбоксильные группы, такие как поли(5-карбоксииндол) и поли(6-карбоксииндол), нанесенные на стеклоуглеродные электроды, демонстрируют значительную реакционную способность и высокую чувствительность к окислению дофамина (DA) [53]. Модифицированные этим полимером стеклоуглеродные электроды также показали превосходную чувствительность к DA в присутствии аскорбата [116]. Интегрированные волноводные датчики на основе полииндола, встроенные в микроволновые резонаторы, демонстрируют высокую чувствительность и быстрое время отклика при обнаружении метанола при комнатной температуре [117], что делает их перспективными для мониторинга окружающей среды. Нановолокна полииндола, полученные методом электроформования, перспективны для применения в датчиках влажности. Благодаря их быстрому отклику и восстановлению (менее 5 минут), они могут эффективно использоваться в биомедицинских приложениях [118].

В области энергетики полииндол находит широкое применение в качестве катодного материала в металл-ионных аккумуляторах [119-121]. Химически полимеризованный полииндол [76] и электропряденные нановолокна этого полимера [122] демонстрируют высокую емкость (до 80 мА·ч/г при токе 10 А/м²) и стабильность (сохранение 60% емкости после 30 000 циклов) в литиевых аккумуляторах. Аналогичные результаты были получены в литий-ионных аккумуляторах на основе данного полимера, демонстрирующих высокую циклическую стабильность и стабильную емкость около 55 мА·ч/г на протяжении более 100 циклов [123]. Успешные результаты получены также при использовании полииндола в цинковых аккумуляторах, где материал

демонстрирует высокую емкость (до 90 Ач/кг) и стабильность [83, 124]. Поли(5-цианоиндол) является перспективным катодным материалом для натриевых и цинковых аккумуляторов, демонстрируя высокую разрядную ёмкость и стабильность при длительном циклировании [20, 125].

Полииндол также рассматривается как перспективный материал для электродов суперконденсаторов, благодаря высокой термической стабильности, быстрому окислительно-восстановительному действию и устойчивости к гидролитической деградации. Модификация полииндола электроноакцепторными группами позволяет значительно улучшить его электропроводность и емкость, что делает его перспективным для создания высокоэффективных суперконденсаторов [126-128].

Антибактериальная активность чистого полииндола, как правило, слабая или умеренная [72, 129, 130], однако, композиты на основе полииндола демонстрируют значительно более высокую антибактериальную активность [131-135].

Таким образом, представленные литературные данные подчеркивают несомненный и постоянно растущий потенциал полииндола и его модифицированных производных, обладающих ценными свойствами. Эффективность применения этих материалов определяется их физико-химическими свойствами, которые тесно связаны с методом полимеризации. Разнообразие методов синтеза обуславливает различия в химических (выбор реагентов, их концентрации) и физических (температура, время реакции) условиях, определяющих структуру, морфологию и, в конечном счете, свойства полииндолов. Полииндол и его производные представляются многообещающими материалами для технологического прогресса в электронике, медицине и экологии. Разработка новых методов синтеза и изучение их физико-химических свойств является важной задачей, которая позволит полностью раскрыть их потенциал в передовых областях науки и техники.

Глава 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании анализа данных литературного обзора, представленного в главе 1, можно отметить, что основными методами синтеза производных полииндола являются такие методы как химический, электрохимический и межфазный. В качестве альтернативы этим подходам нами был разработан эффективный способ получения полииндолов с 1,5-присоединением мономерных звеньев, недоступный другими известными методами. В его основе лежит полимераналогичное превращение поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] при нагревании в полифосфорной кислоте, приводящее к образованию поли(2-этил-3-метилиндола) [136]. Полученный полииндол демонстрировал высокую термическую стабильность и появление фотопроводимости. Таким образом, целью настоящей работы является развитие данного направления путем использования производных поли[*N*-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)анилинов] и их последующей трансформации под воздействием полифосфорной кислоты для получения новых производных полииндола. Планируется детальное изучение физико-химических свойств полученных материалов, а также поиск потенциальных областей применения в различных приложениях.

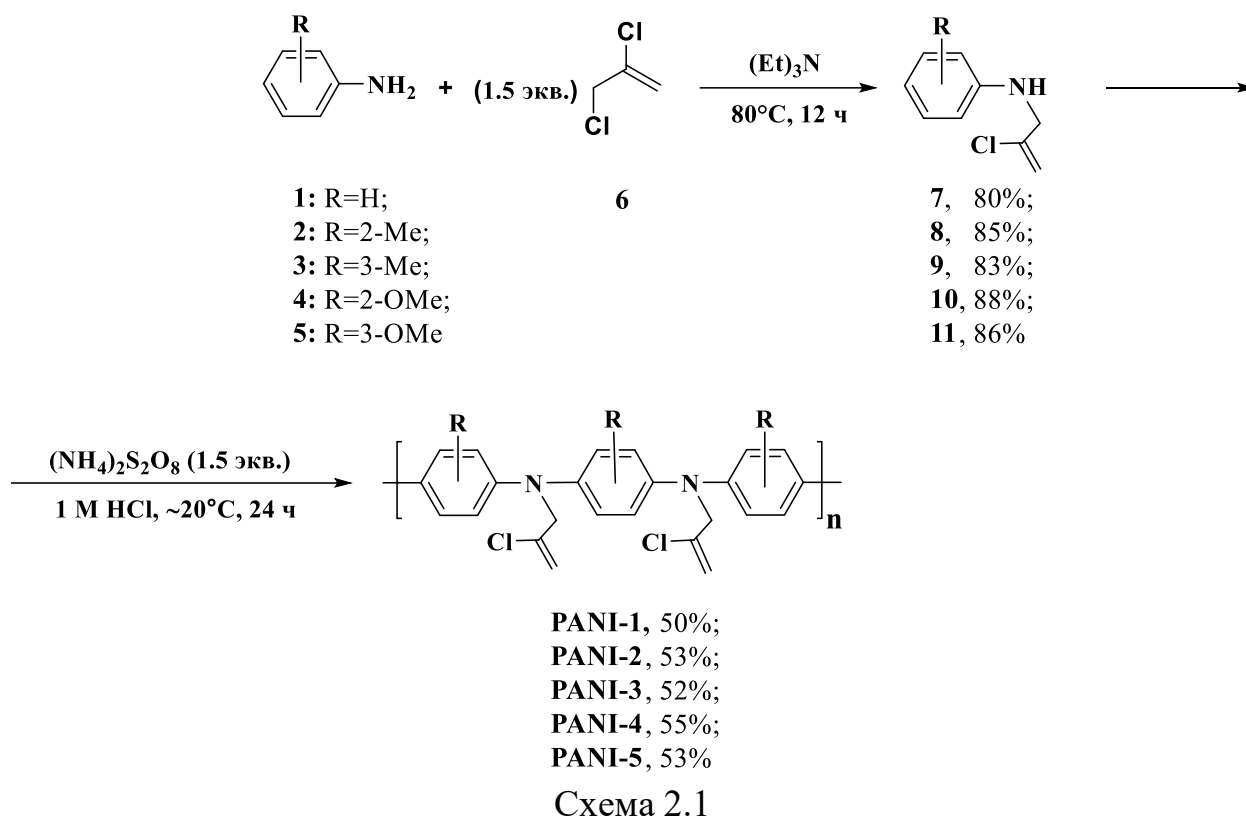
2.1 Синтез и свойства производных поли[2-метил-1*H*-индола]

С целью исследования возможности получения новых полииндолов и расширения их молекулярного разнообразия, в качестве объекта дальнейшего исследования были выбраны производные поли[*N*-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)анилинов]. Предполагается, что эти полимеры позволят получать полииндолы с контролируемой структурой и улучшенными характеристиками.

2.1.1 Синтез и свойства производных поли[N-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)анилинов]

На первом этапе исследования была осуществлена реакция получения производных анилина **1-5** с легкодоступным 2,3-дихлорпропеном-1 (**6**) в среде триэтиламина, в результате чего были синтезированы *N*-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)анилины **7-11** (Схема 2.1). Выходы продуктов реакций составили 80-88%. Строение синтезированных соединений подтверждены данными ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Так, в спектре ЯМР ^1H соединения **7** протоны Н-1' проявляются при 3.95 м.д., а геминальные протоны двойной связи – при 5.34 и 5.44 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C сигнал углерода С-1' проявляется при 50.26 м.д., а углероды двойной связи С-2' и С-3' – при 112.63 и 139.15 м.д. соответственно. Спектральные характеристики других *N*-замещенных соединений **8-11** аналогичны сигналам ЯМР продукта **7**.

Синтез *N*-производных ПАНИ **PANI-1-PANI-5** осуществлялся химической окислительной полимеризацией. К растворам соединений **7-11** в 1 М HCl добавляли водный раствор персульфата аммония (мольное соотношение мономер:окислитель = 1:1.5) при постоянном перемешивании. Реакционную смесь выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, тщательно промывали 1 М раствором HCl и этанолом с использованием экстрактора Сокслета для удаления остаточных мономеров и побочных продуктов, после чего высушивали до постоянной массы при 50-60 °С (Схема 2.1).



Достоверность структуры и состава полимеров **PANI-1-PANI-5** подтверждена результатами ^1H и ^{13}C ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии и элементного анализа.

На рисунке 2.1 приведены ИК-спектры синтезированных полимеров **PANI-1-PANI-5**. В ИК-спектрах гомополимеров наблюдаются характерные полосы, свойственные ПАНИ, а именно полосы поглощения при 1604 и 1516 см^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям хиноидных и бензоидных колец соответственно. Широкий диапазон поглощения в области 2879-3403 см^{-1} обусловлен валентными колебаниями алифатических групп. Полоса поглощения при 1157 см^{-1} соответствует колебанию связи $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ (Q – хиноидное кольцо). Наличие полосы при 818 см^{-1} указывает на присутствие *para*-дизамещенных ароматических колец, что подтверждает образование полимерной структуры.

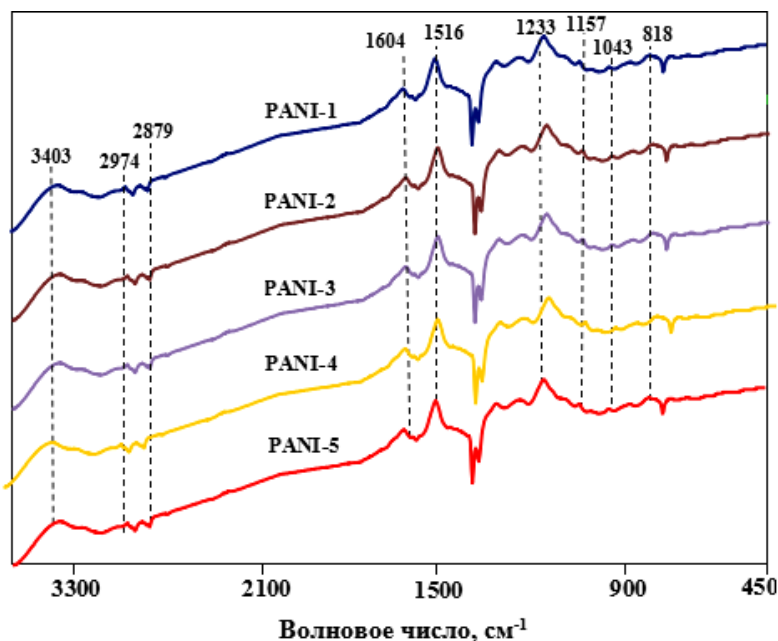


Рисунок 2.1 – ИК-спектры соединений **PANI-1-PANI-5**

Образование полимеров наглядно прослеживалось также в спектрах ЯМР ^1H . Фрагмент спектра ЯМР ^1H производного анилина **7** и **PANI-1** показан на рисунке 2.2. Анализ спектральных данных показывает, что значения химических сдвигов характерных протонов ^1H в соединении **7** и **PANI-1** близки и регистрируются в аналогичных областях. Так, сигналы протонов Н-1' полимера **PANI-1** проявляется при 3.95-4.62 м.д., метиленовые протоны Н-3' – при 5.20-5.71 м.д., а ароматические протоны резонируют в области 6.56-7.55 м.д.

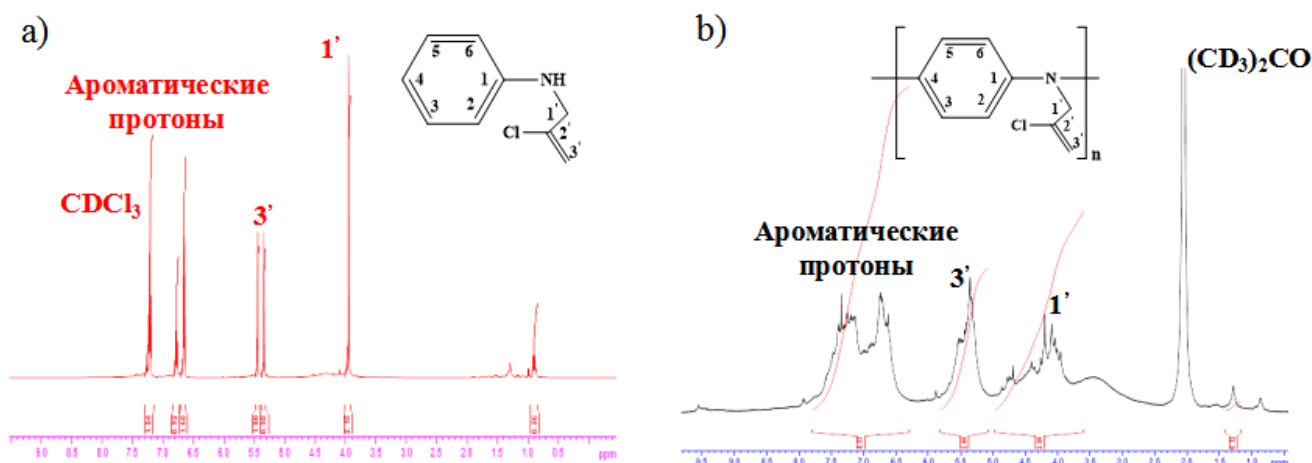


Рисунок 2.2 – Спектры ЯМР ^1H соединений (a) **7** (в CDCl_3) и (b) **PANI-1** (в ацетоне- d_6)

Известно, что введение заместителя в ароматическую цепь ПАНИ способствует улучшению растворимости [137, 138]. Для оценки этого фактора синтезированные полимеры были протестированы в различных растворителях. Изменение структуры полимерной цепи оказывает существенное влияние на ее гибкость, что, в свою очередь, сказывается на растворимости. Соединение **PANI-1** (темно-зеленый раствор) продемонстрировало отличную растворимость в сильно донорных растворителях, таких как диметилсульфоксид (ДМСО), *N,N*-диметилформамид (ДМФА) и *N*-метилпирролидон (*N*-МП). Введение в ароматическое кольцо заместителей, например, метильных или метоксильных групп, оказало неоднозначное влияние на растворимость. Так, полимеры **PANI-2–PANI-3** (темно-бордовый раствор) и **PANI-4–PANI-5** (темно-коричневый раствор) оказались растворимы не только в высокополярных растворителях, но и в растворителях средней полярности (Таблица 2.1).

Следует отметить, что структурные особенности полимеров также оказали заметное влияние на окраску их растворов. Известно, что цвет раствора определяется наличием хромофорных фрагментов в структуре полимера и, следовательно, окраска напрямую связана со спектрами поглощения [139]. В исследуемом ряду *N*-замещенных производных ПАНИ только для соединений **PANI-2** и **PANI-3** наблюдается максимум поглощения в области 600 нм, что соответствует поглощению желто-зеленого света в видимой области спектра и придает раствору красно-бордовый оттенок (Рисунок 2.6а). Полимеры **PANI-1** и **PANI-4-PANI-5** демонстрируют максимумы поглощения только в области 280-320 нм, что, соответственно, обуславливает окрашивание большинства их растворов в зеленый и коричневый цвета (Рисунок 2.6а).

Таблица 2.1 – Растворимость *N*-производных полианилина **PANI-1-PANI-5**

Полимер	Растворимость								
	ДМСО	ДМФА	<i>N</i> -МП	Ацетон	ТГФ	CHCl ₃	MeCN	EtOH	Бензол
PANI-1	+++	+++	+++	++	×	×	×	×	×
PANI-2	+++	+++	+++	++	+++	++	×	+++	×
PANI-3	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	×
PANI-4	+++	+++	+++	+++	+++	++	×	+++	×
PANI-5	+++	+++	+++	+++	+++	++	×	+++	×

Примечание: +++ - хорошо растворим; ++ - частично растворим; × - не растворим

Термическую деградацию полимеров исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Согласно данным ТГА на рисунке 2.3, наблюдаются три температурных диапазона деструкции *N*-производных ПАНИ. В диапазоне температур 105-122 °С потеря массы составляет 6%. Этот температурный диапазон соответствует потере влаги, растворителя и допирующего агента. Второй диапазон потери массы наблюдается при температурах 122-185 °С (потеря массы составляет около 26%) и соответствует отщеплению заместителя от полимерной цепи. В третьем диапазоне 185-384 °С происходит деструкция основной полимерной цепи.

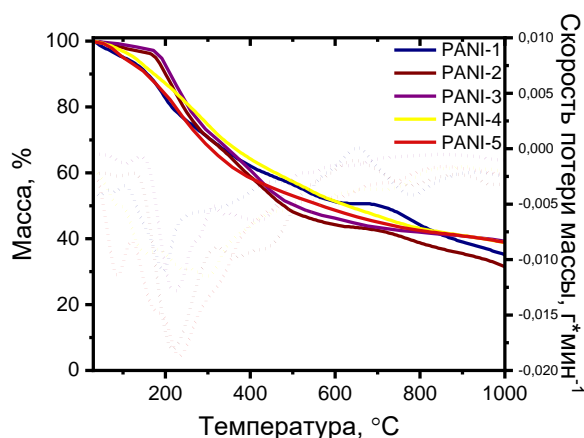


Рисунок 2.3 – Термогравиметрические кривые производных полианилина **PANI-1-PANI-5**

Таким образом, методом окислительной полимеризации впервые синтезирована серия растворимых *N*-замещенных полианилинов **PANI-1-PANI-5**.

2.1.2 Химическая модификация *N*-производных полианилина **PANI-1-PANI-5**

Дальнейшая работа посвящена разработке новых индольных полимеров на основе новых высокомолекулярных *N*-производных ПАНИ **PANI-1-PANI-5**.

Ввиду отсутствия в литературе данных о внутримолекулярной циклизации поли(*N*-хлораллиланилинов) подобного типа, предварительно было проведено исследование на модельном соединении.

В качестве модельного соединения был выбран *N*-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)анилин (**7**), который под действием ПФК был превращен в 2-метил-1*H*-индол (**12**). Реакцию проводили при температуре 140-150 °С в течение 6-7 ч, массовое соотношение ПФК и соединения **7** в реакционной смеси составляло 10:1. Таким образом, на модельном соединении была продемонстрирована возможность превращения *N*-хлораллильного производного **7** в соответствующий индол **12** с высоким выходом 88% (Схема 2.2).

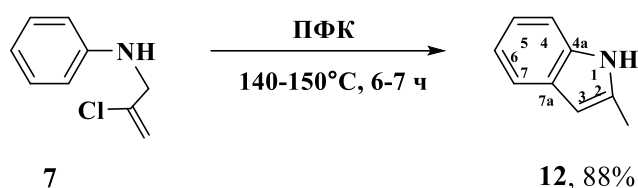


Схема 2.2

Структура синтезированного соединения **12** полностью охарактеризована методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^1H - ^{13}C и ^1H - ^{15}N НМВС, ^1H - ^{13}C HSQC и COSY. Анализ спектров ЯМР ^1H показал, что для соединения **12** характерно появление синглетного сигнала при 2.43 м.д., относящегося к протонам метильной группы, а также синглета протона Н-3 при 6.30 м.д., указывающие на внутримолекулярную циклизацию. В спектрах ЯМР ^{13}C атом углерода метила проявляется при 13.69 м.д., сигнал С-2 – при 135.30 м.д., а С-3 – при 100.34 м.д.

Механизм образования индола **12** показан на схеме 2.3. Предполагалось, что реакция начинается с протонирования двойной связи галогеналлильной группы, вследствие чего у β -углерода появляется положительный заряд **A**. Затем происходит образование этилениммониевого цикла **B**, который в результате расщепления С- N связи преобразуется в промежуточное соединение **C**. Дальнейшая электрофильная атака катиона **D** приводит к образованию целевого продукта **12**.

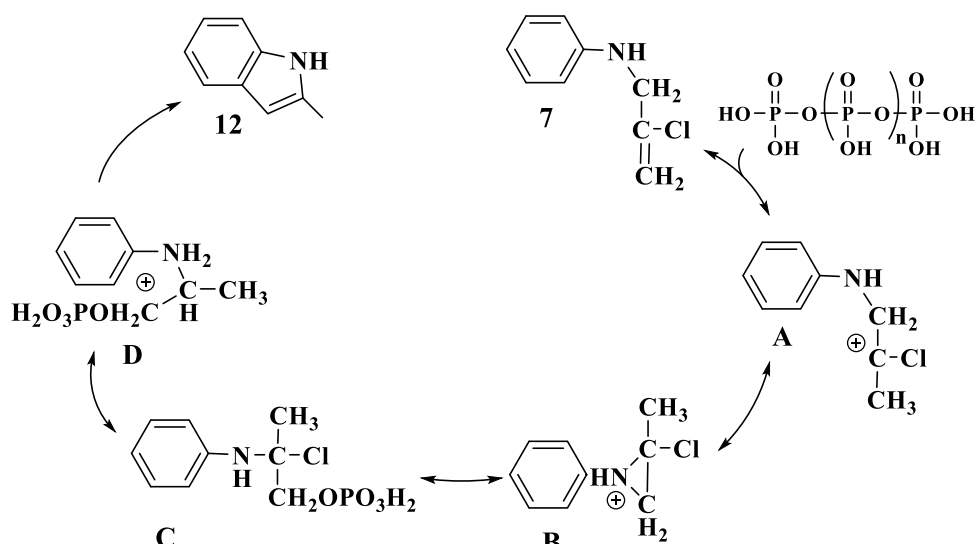


Схема 2.3

В дальнейшем данная реакция была применена к поли(*N*-хлораллиланилинам) **PANI-1-PANI-5**. Условия реакции, в частности соотношение реагентов и температура, оптимально подобранные для модельного соединения **7**, остались неизменными: 0.006 моль поли(*N*-хлораллиланилина) и 10 г ПФК при температуре 140-150 °С. Продукты циклизации **PIn-1-PIn-5**, полученные под действием ПФК, представляют собой порошки черного цвета и характеризуются количественным выходом 90-95% (Схема 2.4) [139].

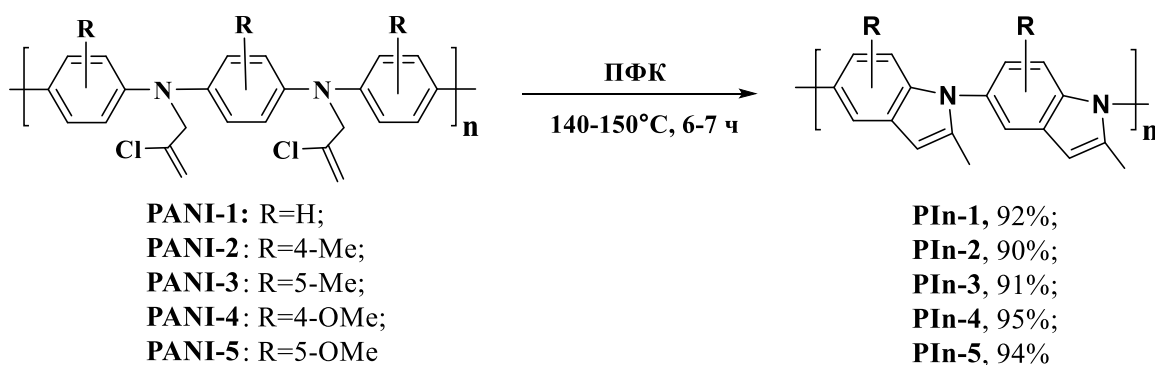


Схема 2.4

Для подтверждения строения полученных соединений **12** и **PIn-1** были получены их ИК-спектры, представленные на рисунке 2.4. В ИК-спектрах всех образцов наблюдаются полосы поглощения при 3050 см⁻¹ и 3245 см⁻¹, а также в диапазонах 2936-2920 см⁻¹ и 2972-2876 см⁻¹, которые соответствуют валентным

колебаниям $=C-N$ связей бензольного кольца и $C-N$ связей алкильных заместителей. Полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями $C=C$ связей бензоидного кольца, для соединения **12**, наблюдаемые при 1616-1545 cm^{-1} , смещаются в длинноволновую область спектра до 1607-1518 cm^{-1} для полимера **PIn-1**. Полосы в области 1454-1215 cm^{-1} для **12** и 1476-1273 cm^{-1} для **PIn-1** отнесены к $C-N$ валентным колебаниям. Также наличие бензольного кольца подтверждается присутствием полос поглощения при 1145, 1053 и 784 cm^{-1} для соединения **12** и 1126, 1082 и 758 cm^{-1} для **PIn-1**, которые соответствуют внеплоскостным деформационным $C-N$ колебаниям.

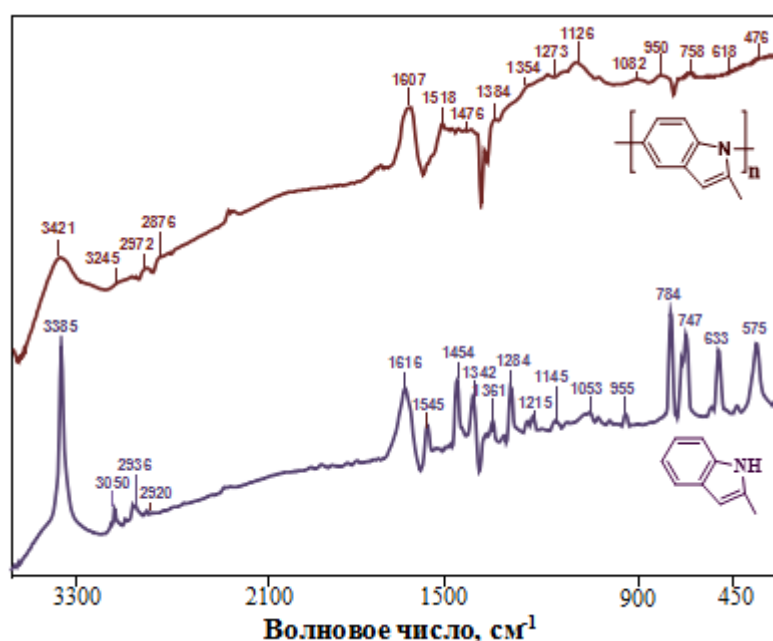


Рисунок 2.4 – ИК-спектры соединений **12** и **PIn-1**

Параметры спектров ЯМР 1H и ^{13}C полимеров после циклизации соответствуют приписываемым структурам и близки спектрам модельного соединения **12**. Так, в спектрах ЯМР 1H у **PIn-2** фиксируются сигналы протонов метильных групп в области 1.90-2.80 м.д., а также протона Н-3 в области 6.08-6.18 м.д. (Рисунок 2.5).

ИК- и ПМР-спектры синтезированных полимеров не отличаются от спектров модельного соединения **12**.

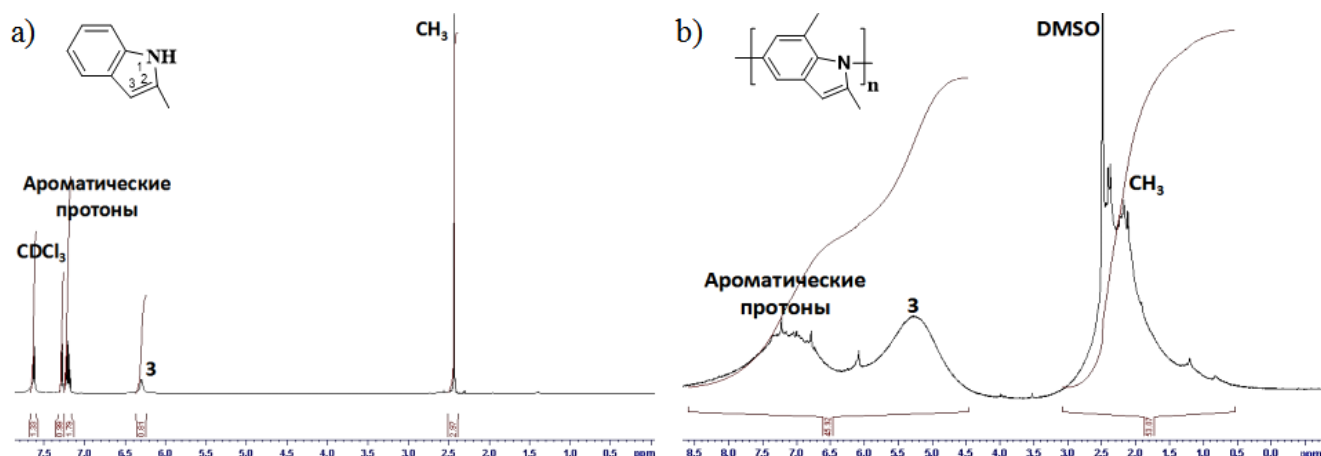


Рисунок 2.5 – Спектры ЯМР ^1H соединений (а) **12** (в CDCl_3) и (б) **PIn-2** (в DMSO-d_6)

Была исследована растворимость полученных полииндолов **PIn-1-PIn-5**. Установлено, что структура синтезированных полииндолов оказывает значительное влияние на их растворимость. Так, **PIn-1** не растворяется ни в одном из исследованных органических растворителей. В то же время, введение метильных и метоксильных групп в ароматическое ядро полииндолов **PIn-2-PIn-5** привело к повышению их растворимости, что обеспечило возможность их растворения в таких полярных растворителях, как ДМФА и ДМСО.

Молекулярно-массовые характеристики исходных полианилиновых производных и продуктов, полученных после циклизации, были оценены методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием тетрагидрофурана (ТГФ) в качестве растворителя. Анализ показал, что средневесовые молекулярные массы (M_w) **PANI-2** и **PANI-3** составляют примерно 67268 г/моль, в то время как для **PANI-4** и **PANI-5** значение M_w достигает 99696 г/моль. Определение молекулярной массы **PANI-1** оказалось затруднительным из-за его низкой растворимости в ТГФ, и была оценена только растворимая часть ($M_w \approx 1549$ г/моль). К сожалению, стандартные методы ГПХ не позволяют определить молекулярно-массовые характеристики образовавшихся полииндолов, так как они нерастворимы в ТГФ. Однако, отсутствие признаков распада полимерной цепи или отщепления боковых групп в ходе реакции дало возможность оценить примерные значения M_w для синтезированных полииндолов на основании данных

о молекулярных массах исходных образцов **PANI-1- PANI-5**. Таким образом, предполагается, что средневесовые молекулярные массы **PIn-1-PIn-5** составляют $M_w \approx 1179, 52500$ и 79404 г/моль.

Успешное протекание внутримолекулярной циклизации *N*-замещенных производных полианилина (**PANI-1-PANI-5**) и формирование полииндолов нового типа (**PIn-1-PIn-5**) подтверждается изменениями в их оптических свойствах (Рисунок 2.6а-б). Исходные полимеры **PANI-1-PANI-5** демонстрируют характерные полосы поглощения, свойственные ПАНИ, с основными максимумами при 257-326 нм (π - π^* переходы бензоидных колец). Для **PANI-2** и **PANI-3** наблюдаются полосы низкой интенсивности, соответствующие n - π^* экситонным переходам (около 550 нм). В спектрах **PANI-4** и **PANI-5** полоса n - π^* перехода отсутствует из-за стерических препятствий, снижающих длину сопряжения и интенсивность поглощения в диапазоне 500-600 нм (Рисунок 2.6а). В отличие от исходных полимеров, УФ-спектры полииндолов **PIn-1-PIn-5** демонстрируют лишь один максимум поглощения около 280 нм, что характерно для полииндольных структур (Рисунок 2.6б) [136].

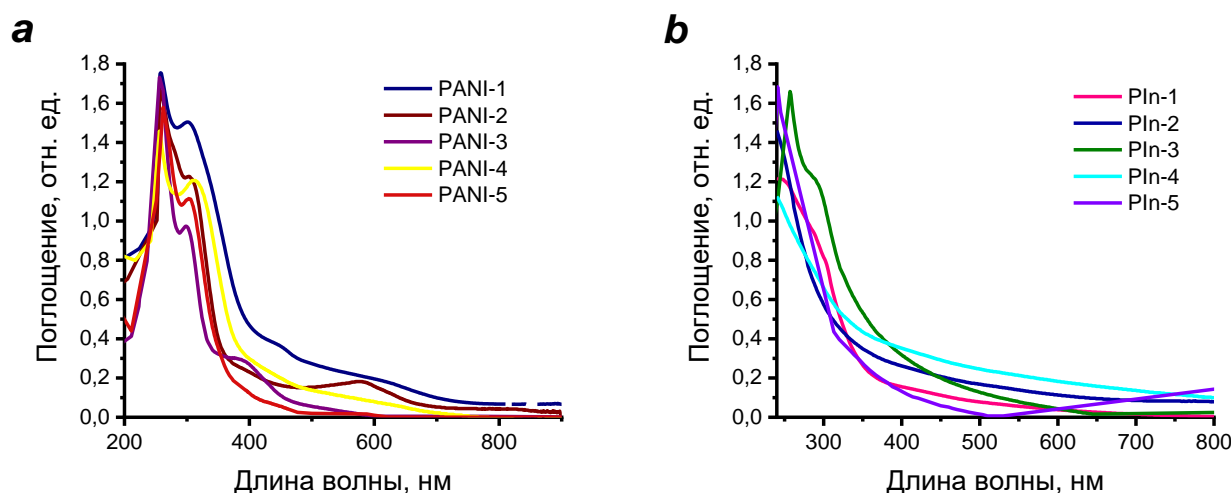


Рисунок 2.6 – Электронные спектры соединений (а) **PANI-1-PANI-5** и (б) **PIn-1-PIn-5** в ДМСО (10^{-5} г/л)

Надмолекулярная структура является ключевой характеристикой полимеров, определяющей их свойства [140, 141]. С целью изучения морфологии *N*-производных ПАНИ и полииндола был использован метод растровой

электронной микроскопии. Результаты исследований представлены на рисунке 2.7.

Анализ показал, что полимеры **PANI-1**, **PANI-4** и **PANI-5** обладают сферической морфологией, типичной для многих производных ПАНИ [142]. В то же время, полимеры **PANI-2-PANI-3** демонстрируют листообразную структуру, что подчеркивает значительное влияние типа заместителя в ароматическом кольце на морфологию поверхности полимера.

Полииндолы **PIn-1-PIn-5**, полученные в результате полимераналогичного превращения, характеризуются пластинчатой структурой, состоящей из частиц различной формы и размера. Данное изменение морфологии является следствием трансформации полимерной цепи в процессе циклизации.

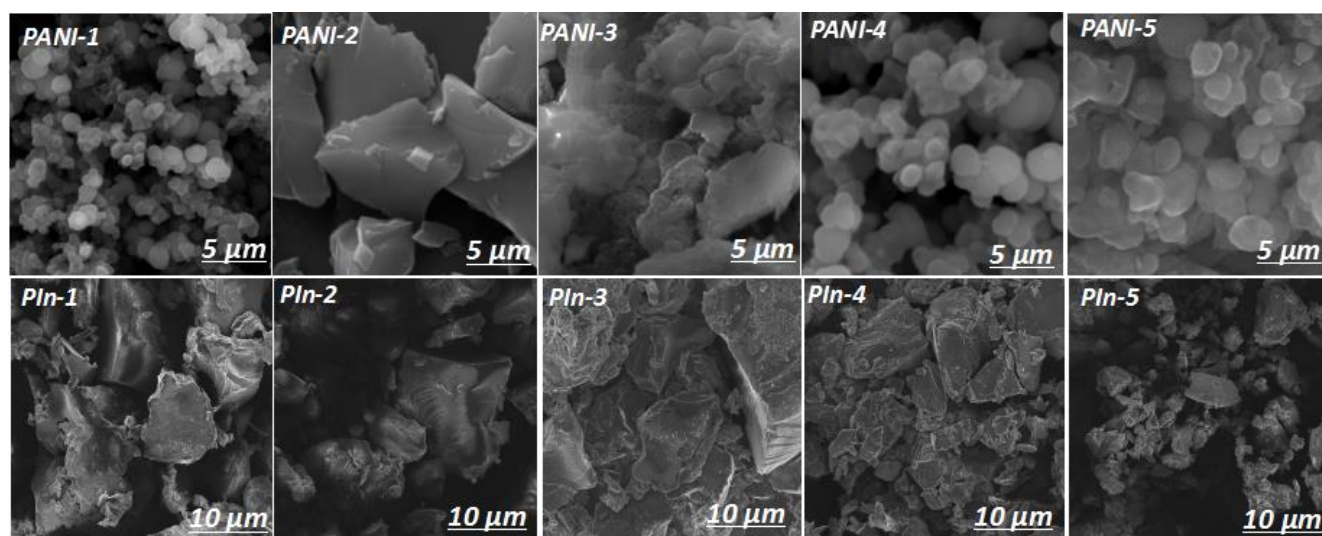


Рисунок 2.7 – СЭМ-изображения производных полианилина **PANI-1-PANI-5** и полииндола **PIn-1-PIn-5**

Исследование термической стабильности полииндолов представлено на рисунке 2.8а. Кривые ТГА показывают, что разложение соединений **PIn-1-PIn-5** происходит в три этапа. Первый этап, наблюдаемый в температурном интервале 182-193 °С, сопровождается незначительной потерей массы (около 9%) и, вероятно, связан с удалением адсорбированной влаги и остатков растворителя. Второй этап, происходящий в температурном диапазоне 193-749 °С, соответствует разрыву связей С-С между основной полимерной цепью и

заместителями. Наконец, третий этап при 749-972 °С характеризуется деструкцией основной полимерной цепи.

Анализ изотерм адсорбции-десорбции азота показал, что производные полииндола **PIn-1-PIn-5** относятся к IV типу (Рисунок 2.8b). Значения удельной поверхности, определенные методом Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ), составляли 5.6-10.8 м²/г. Распределение пор по размерам, рассчитанное методом Barrett-Joyner-Halenda (ВЈН), выявило суммарный объем пор, равный 0.03 см³/г, и преобладающий диаметр пор около 3.9 нм (Рисунок 2.8с), что свидетельствует о наличии мезопористой структуры (Таблица 2.2).

Размер частиц производных полииндола **PIn-1-PIn-5** был определен методом статического рассеяния света (лазерной дифракции). Полученные результаты показали, что для всех исследуемых полимеров размер частиц составлял 16.24-59.65 мкм (Рисунок 2.8d). Предполагается, что морфология полимеров оказывает значительное влияние на размер формируемых частиц. В частности, полииндолы **PIn-1**, **PIn-2** и **PIn-3** демонстрируют размеры частиц, равные 36.60, 30.10 и 59.65 мкм соответственно. Анализ микроструктуры (Рисунок 2.7) свидетельствует о выраженной агломерации частиц данных полимеров, формирующих крупные конгломераты. В то же время, полииндолы **PIn-4** и **PIn-5** характеризуются меньшим размером частиц, составляющим 21.0 и 16.24 мкм соответственно. Это согласуется с наблюдаемой более компактной и упорядоченной морфологией данных полимеров, приводящей к формированию менее крупных агломератов. Таким образом, полученные результаты подтверждают влияние надмолекулярной структуры полимеров на размер формируемых частиц.

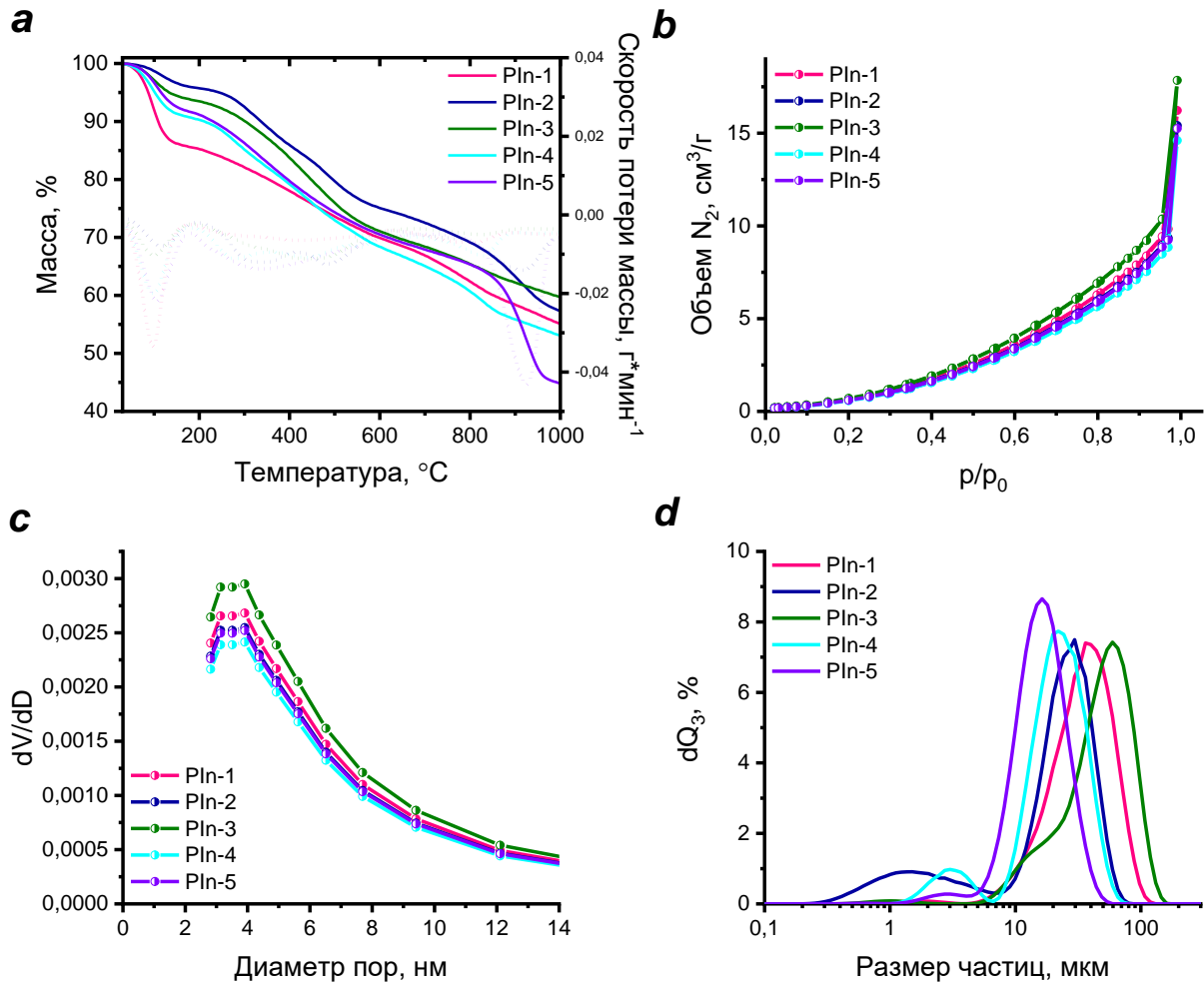


Рисунок 2.8 – (а) Термогравиметрические кривые, (b) изотермы адсорбции-десорбции азота, (c) распределение пор по размерам и (d) кривая распределения частиц по размерам для производных полииндола **Pln-1-Pln-5**

Таблица 2.2 – Удельная площадь поверхности, объем пор и размер частиц производных полииндола **Pln-1-Pln-5**

Образец	Удельная площадь поверхности ($\text{M}^2/\text{Г}$)	Средний размер пор ($\text{CM}^3/\text{Г}$)	Диаметр пор (нм)	Размер частиц (мкм)
Pln-1	5.61	0.03	3.90	36.60
Pln-2	5.37	0.019	3.83	30.10
Pln-3	8.67	0.028	3.41	59.65
Pln-4	9.71	0.023	3.15	21.06
Pln-5	10.8	0.021	3.78	16.24

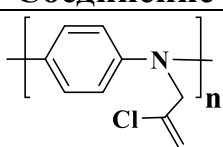
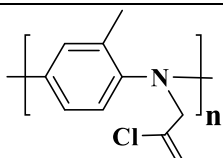
С целью получения представлений о теоретической ширине запрещенной зоны был проведен комплекс квантово-химических расчетов для соединений **PANI-1**, **PANI-2**, **PANI-4**, **Pln-1**, **Pln-2** и **Pln-4**. Расчеты выполнялись с

использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-31G(d) в программном пакете Gaussian 09.¹

В качестве моделей были использованы гексамеры, полученные путем последовательного присоединения шести мономерных звеньев с последующей оптимизацией геометрии. Визуализация высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) была выполнена с помощью программы GaussView.

Анализ данных (Таблицы 2.3-2.4) показал, что для полимеров индольного ряда ВЗМО локализована преимущественно на первой мономерной единице гексамера, а НСМО – на шестой. Для полимеров анилинового ряда наблюдается постепенное снижение энергии ВЗМО от первого к третьему мономерному звену и увеличение энергии НСМО от пятого к шестому звену гексамера. Рассчитанная разница (E_g) между энергиями ВЗМО и НСМО для соединений **PIn-1**, **PIn-2** и **PIn-4** демонстрирует удовлетворительное соответствие экспериментальным данным, полученным при определении оптической ширины запрещенной зоны.

Таблица 2.3 – Вычисленные и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны для соединений **PANI-1**, **PANI-2**, **PANI-4**, **PIn-1**, **PIn-2** и **PIn-4**, рассчитанное в базисе B3LYP/6-31G(d)

Соединение	$E_g^{\text{расчет}}$ (эВ)	$E_g^{\text{экспер}}$ (эВ)
 PANI-1	4.19	1.81
 PANI-2	4.13	1.87

¹ Квантово-химические расчеты выполнены сотрудником кафедры физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Уфимского университета науки и технологий (УУНиТ) к.х.н. Саттаровой А.Ф.

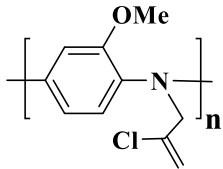
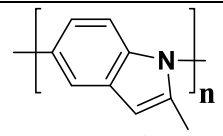
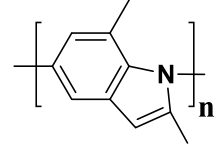
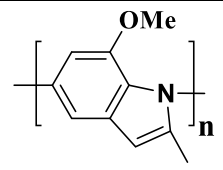
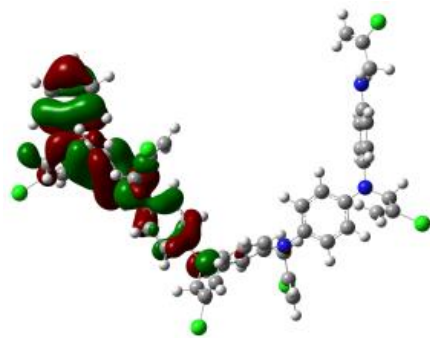
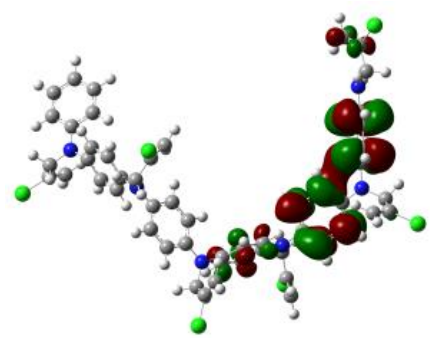
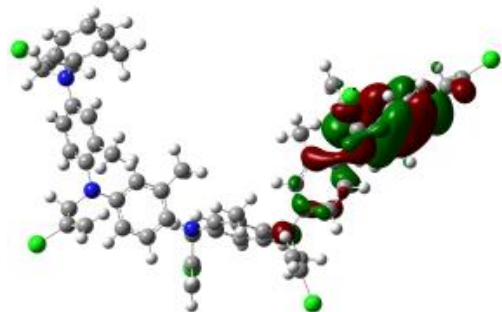
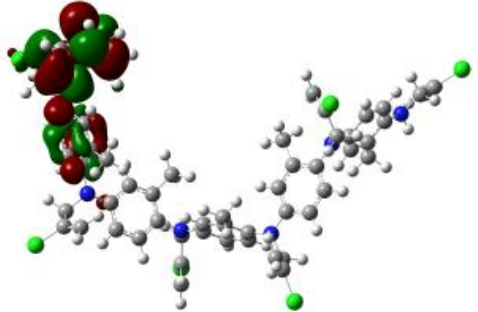
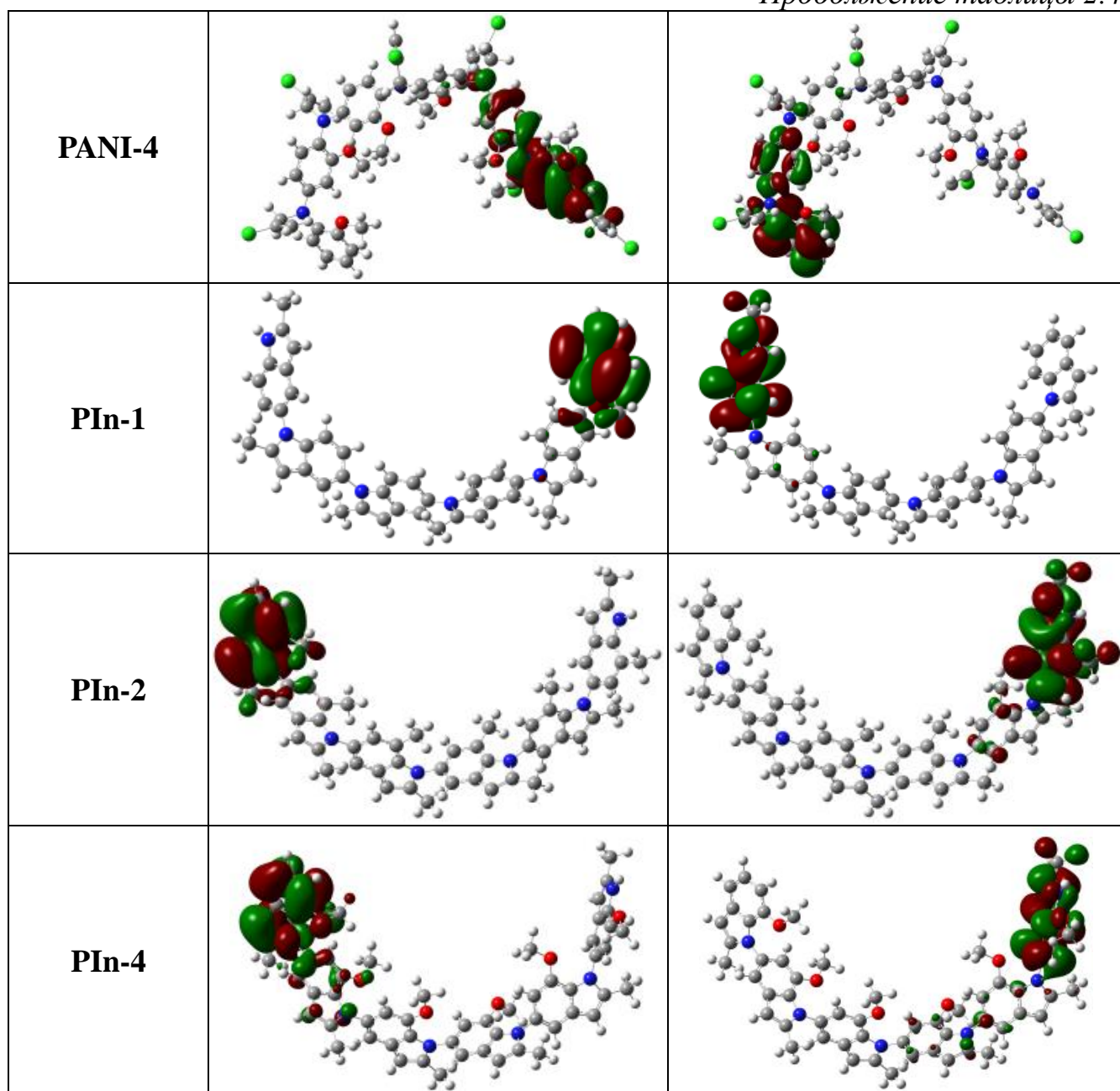
 <p>PANI-4</p>	3.51	1.68
 <p>PIn-1</p>	4.02	2.90
 <p>PIn-2</p>	3.86	3.06
 <p>PIn-4</p>	4.38	2.61

Таблица 2.4 – Схематическое представление граничных молекулярных орбиталей для соединений **PANI-1**, **PANI-2**, **PANI-4**, **PIn-1**, **PIn-2** и **PIn-4**, рассчитанное в базисе B3LYP/6-31G(d)

Соединение	Визуальное представление	
	ВЗМО	НСМО
PANI-1		
PANI-2		



Ранее было установлено, что внутримолекулярная циклизация и формирование полииндольного фрагмента в цепи производного ПАНИ приводит к значительному росту фотопроводимости [136]. Для представленного ряда соединений также было проведено исследование их фотофизических свойств. Образцы фоторезисторов изготовлены по описанной стандартной методике [136, 143]. Как наглядно демонстрирует рисунок 2.9, под воздействием ультрафиолетового излучения (365 нм, 3.4 эВ) фотопроводимость полученных полимерных пленок возрастает почти на порядок по сравнению с их темновым

состоянием. Это связано с тем, что энергия УФ-фотонов превышает ширину запрещенной зоны полимеров ($E_g = 2-3$ эВ (Таблица 2.3)), инициируя образование электронно-дырочных пар. Этот эффект наиболее ярко выражен именно у исходного полимера **PANI-1** и полимера **PANI-4** с *орто*-метоксигруппой. Стоит отметить, что подобная динамика фотоотклика характерна для полииндолов. Таким образом, чувствительность пленок к свету напрямую зависит от структуры боковых заместителей.

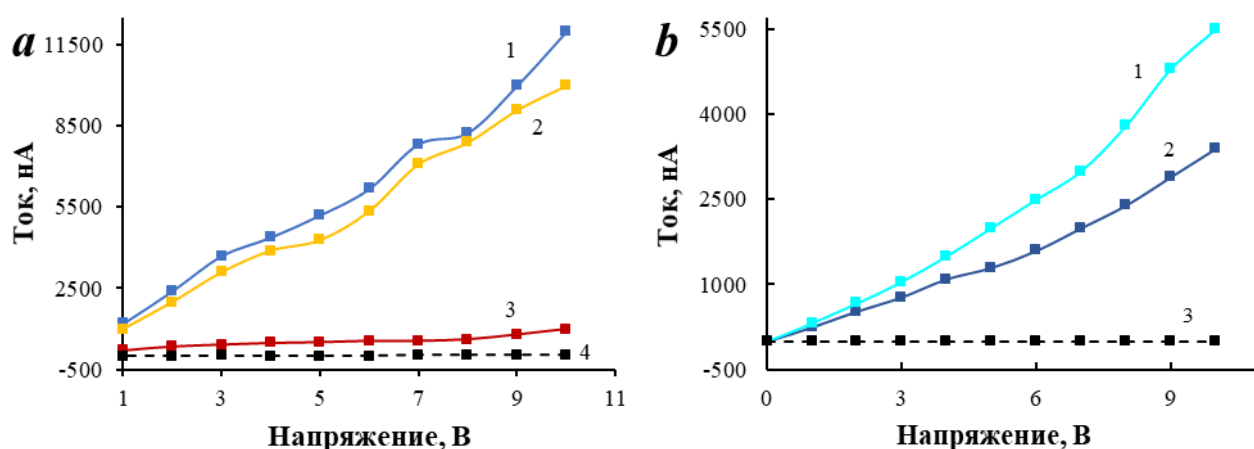


Рисунок 2.9 – Зависимость фотопроводимости пленок, полученных при 800 об/мин, от напряжения: а) 1 – **PANI-1**, 2 – **PANI-4**, 3 – **PANI-2** - получены при облучении, 4 – темновая проводимость; б) 1 – **PIn-4**, 2 – **PIn-2** - получены при облучении, 3 – темновая проводимость

Таким образом, впервые продемонстрировано полимераналогичное превращение поли[*N*-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)анилинов], приводящее к образованию новых полииндолов с 1,5-присоединением мономерных звеньев. Модификация полимерной структуры оказала влияние на физико-химические характеристики полученных полииндолов, в частности, повышение термостабильности и изменение надмолекулярной структуры. Установлено, что природа заместителей оказывает влияние на фотопроводящие свойства синтезированных полимеров.

2.2 Сополимеры анилина и индола: синтез, структура и свойства

Органические структуры, молекулы которых содержат в основной цепи одновременно различные ароматические и гетероциклические фрагменты, представляют собой перспективные материалы для органической электроники, благодаря возможности в широких пределах варьировать их электрофизические, оптические и другие свойства.

С целью получения материалов с заданными свойствами в данной работе был разработан метод синтеза сополимеров на основе анилина и 2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина различного состава. Предложенный подход, включающий последующую циклизацию, позволяет получать полимеры, содержащие фрагменты анилина и индола, что открывает новые возможности для направленной модификации свойств полимерных материалов.

2.2.1 Синтез и свойства сополимеров на основе анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина

Синтез ряда сополимеров **P1-P9** осуществлялся методом химической окислительной полимеризации по известной методике [144, 145]. Смесь анилина (**1**) и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (**13**) растворяли в 100 мл 1 М HCl (Схема 2.5). Раствор персульфата аммония в 100 мл 1 М HCl медленно добавляли к раствору мономеров. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали, последовательно промывали 1 М HCl и этанолом. Продукты сушили в вакуумной печи при 50-60 °С до постоянной массы. Мольные соотношения мономеров **1** и **13**, окислителя и выход сополимеров **P1-P9** представлены в таблице 2.5.

общего 5 отнять 4 протона, которые относятся к *орто*-алкениланилиновой части фрагмента, то к четырем протонам анилинового фрагмента соответствует интегральная интенсивность равная 1. Следовательно, $m=1.0$, а $n=4.0$ (в молях). Составы сополимеров **P1-P9**, полученные в результате анализа, приведены в таблице 2.5.

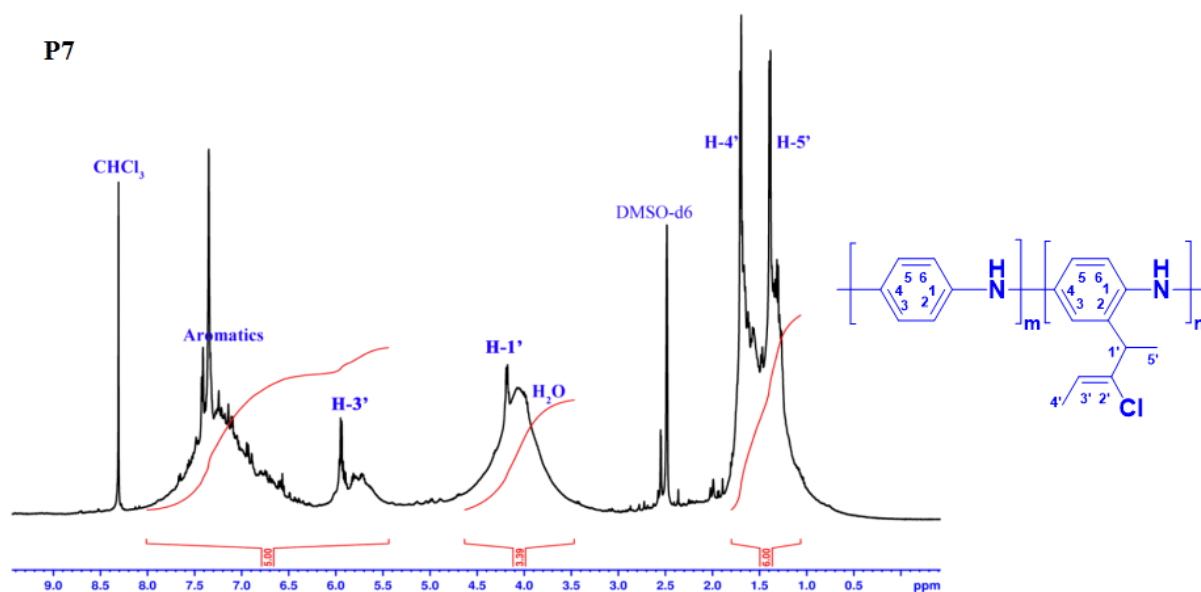


Рисунок 2.10 – Спектр ЯМР ^1H сополимера **P7** (в ДМСО- d_6)

На рисунке 2.11 представлены ИК-спектры синтезированных сополимеров **P1-P9**. Во всех спектрах наблюдаются основные полосы при 1579 и 1485 cm^{-1} , которые соответствуют хиноиддииминным и фенилендиаминным фрагментам соответственно [146], из соотношения интенсивностей которых можно оценить степень окисления полимера. Наличие полосы поглощения при 1305 cm^{-1} свидетельствует о присутствии валентных колебаний, характерных для C-N связи [147]. Полосы в области 1246 и 1151 cm^{-1} характерны для валентных колебаний связи C-N⁺ поляронных фрагментов ПАНИ и деформационных внутриплоскостных колебаний связи C-H фрагментов N=Q=N, Q-NH-V, V-NH-V ПАНИ, где Q – хиноидное кольцо, V – бензоидное кольцо соответственно [148]. Кроме того, в спектрах сополимеров присутствуют полосы поглощения в области 802 cm^{-1} , характерные для деформационных колебаний групп C-H в 1,4-замещенных бензольных колец [149].

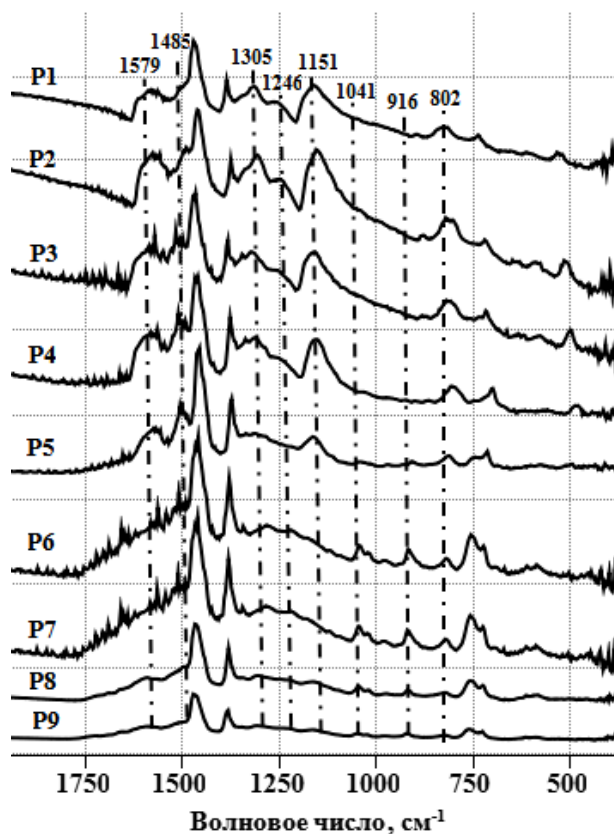


Рисунок 2.11 – ИК-спектры сополимеров **P1-P9**

Рисунок 2.12а-с демонстрирует УФ-видимые спектры синтезированных сополимеров **P1-P9**. В электронных спектрах сополимеров **P1-P4** (Рисунок 2.12а) присутствуют три максимума поглощения, выраженный максимум в области 299-314 нм, относящийся к π - π^* переходу бензольных колец, плечо при 430-438 нм, которое отвечает поглощению катион-радикалов в цепи и широкий максимум при 621-660 нм, относящийся к полосе возбуждения n - π^* или межзонному переносу заряда, связанному с возбуждением бензоидных колец в хиноидные. С увеличением содержания сомономера **13** (Рисунок 2.12b) поглощение около 600 нм становится все слабее и слабее, что указывает на пониженную концентрацию хиноидных звеньев в сополимерах, что согласуется с данными ИК-спектроскопии. В то же время максимум поглощения претерпевает большой гипсохромный сдвиг от 660 до 519 нм с увеличением содержания сомономера **13** из-за стерического эффекта хлорпентильной боковой группы, вызывающей торсионную закрутку и сокращающую степень сопряжения в цепи сополимера. Обработка сополимеров 1 М водным раствором NH_4OH с целью удаления допирующего агента привела к

исчезновению поляронной/биполярной полосы и появлению интенсивного экситонного перехода хиноидных колец при 620 нм (Рисунок 2.12с).

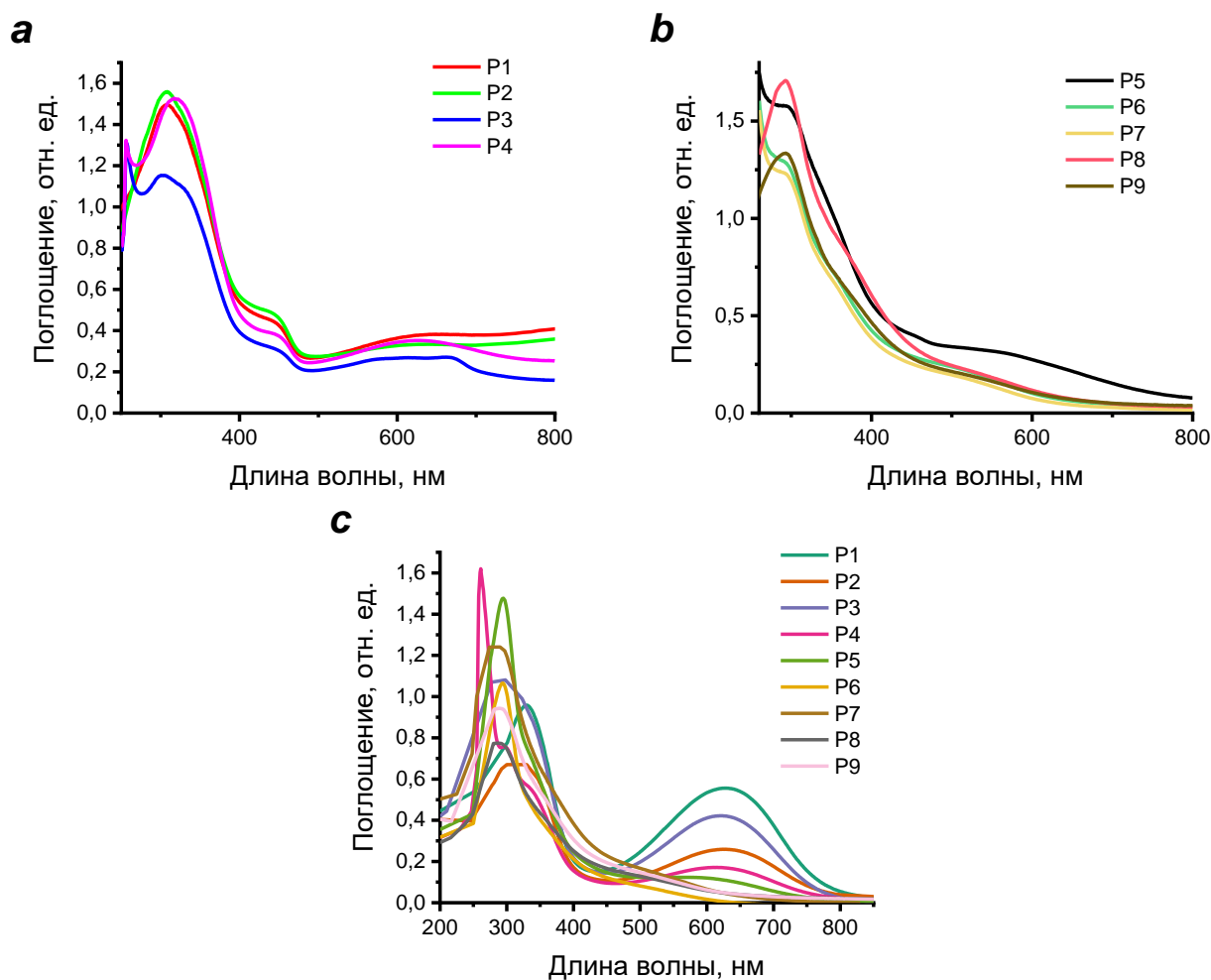


Рисунок 2.12 – Электронные спектры соединений (а-б) **P1-P9** и (с) после обработки 1 М NH₄ОН в ДМСО (10⁻⁵ г/л)

Анализ данных, представленных в таблице 2.6, выявил зависимость растворимости сополимеров **P1-P9** от содержания звеньев хлорпентенильного компонента. Сополимеры **P1-P4**, характеризующиеся низким содержанием сомономера **13**, показали растворимость исключительно в ДМСО, ДМФА и *N*-МП. В отличие от них, сополимеры **P6-P9**, с более высоким содержанием сомономера **13**, наряду с ДМСО, ДМФА и *N*-МП, полностью растворимы в этаноле, метаноле, хлороформе, ацетоне и тетрагидрофуране, аналогично гомополимеру сомономера **13** [150]. Сополимер **P5**, имеющий промежуточный

состав, демонстрирует хорошую растворимость в ДМСО, ДМФА, *N*-МП и метаноле.

Таблица 2.6 – Растворимость сополимеров **P1-P9**

Полимер	Растворимость								
	ДМСО	ДМФА	<i>N</i> -МП	Ацетон	ТГФ	CHCl ₃	MeCN	EtOH	MeOH
P1	+++	+++	+++	+	+	+	+	+	×
P2	+++	+++	+++	+	+	+	+	+	×
P3	+++	+++	+++	+	+	+	+	+	×
P4	+++	+++	+++	+	+	+	+	+	×
P5	+++	+++	+++	++	+	++	+	++	+++
P6	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
P7	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++
P8	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
P9	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

Примечание: +++ - хорошо растворим; ++ - частично растворим; + - мало растворим × - не растворим

Также изучена морфология синтезированных сополимеров **P1-P9**. Как видно из рисунка 2.13, надмолекулярная структура сополимеров зависит от содержания сомономера **13**. Так, полимеры **P1** и **P2** имеют глобулярную структуру, наиболее характерную для ПАНИ [151]. Сополимеры **P3-P6** имеют однородную сферическую зернистую морфологию. Однако, с увеличением мольного отношения 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (**13**) к анилину (**1**) (**P7-P9**), наблюдается постепенное изменение морфологии от сферической к округлой с выраженной неправильной формой. Данное изменение структуры обусловлено присутствием разветвленных боковых цепей в молекулах анилина при увеличении концентрации сомономера.

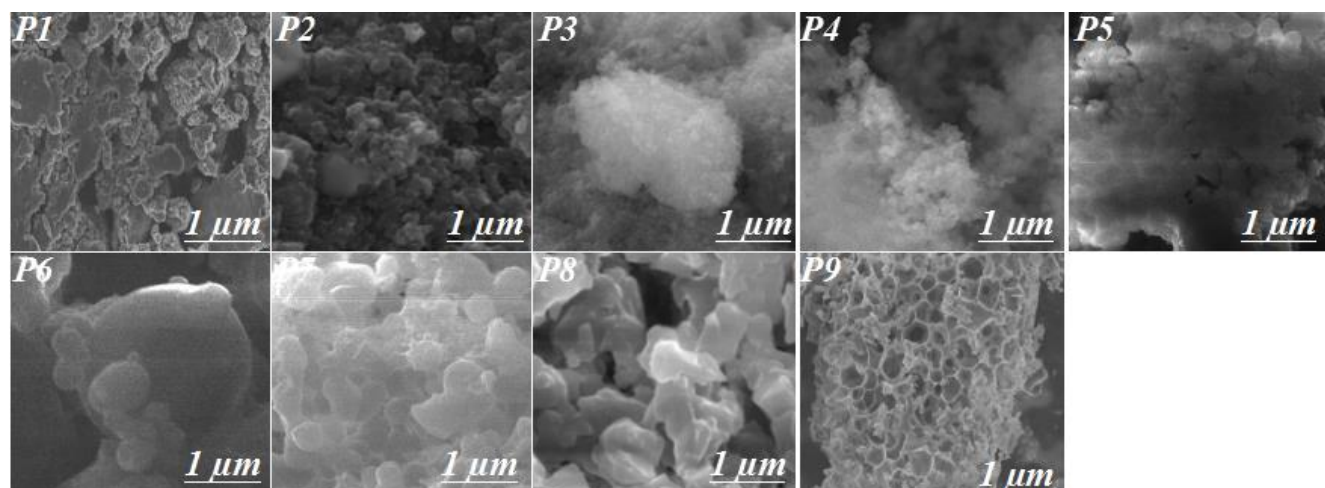


Рисунок 2.13 – СЭМ-изображения сополимеров **P1-P9**

На рисунке 2.14а-с представлены циклические вольтамперные (ЦВА) кривые пленок синтезированных сополимеров **P1-P9**, снятые в 0.2 М H₂SO₄ с использованием трехэлектродной электрохимической ячейки относительно хлорсеребряного электрода. Как видно из полученных ЦВА, для всех сополимеров наблюдается уменьшение пиков с увеличением количества звеньев замещенного сомономера. Предполагается, что данное наблюдение обусловлено снижением электропроводности полимерной пленки при уменьшении количества фрагментов незамещенного анилина, т.к. алкенил-замещенные производные ПАНИ известны своей низкой электропроводностью [152]. Также для производных ПАНИ характерно смещение потенциалов окисления в сторону больших значений относительно исходного ПАНИ [153]. Ранее было описано, что данное явление обусловлено увеличением торсионного угла между фенильными кольцами в полимерной цепи из-за введения заместителя, что приводит к снижению степени перекрывания p-орбиталей ароматического кольца и неподелённой пары электронов на атоме азота. Это снижение длины сопряжения увеличивает энергию (т.е. потенциал окисления), необходимую для окисления производного ПАНИ из восстановленной формы лейкоэмеральдина до более окисленного эмеральдинового состояния [144, 145].

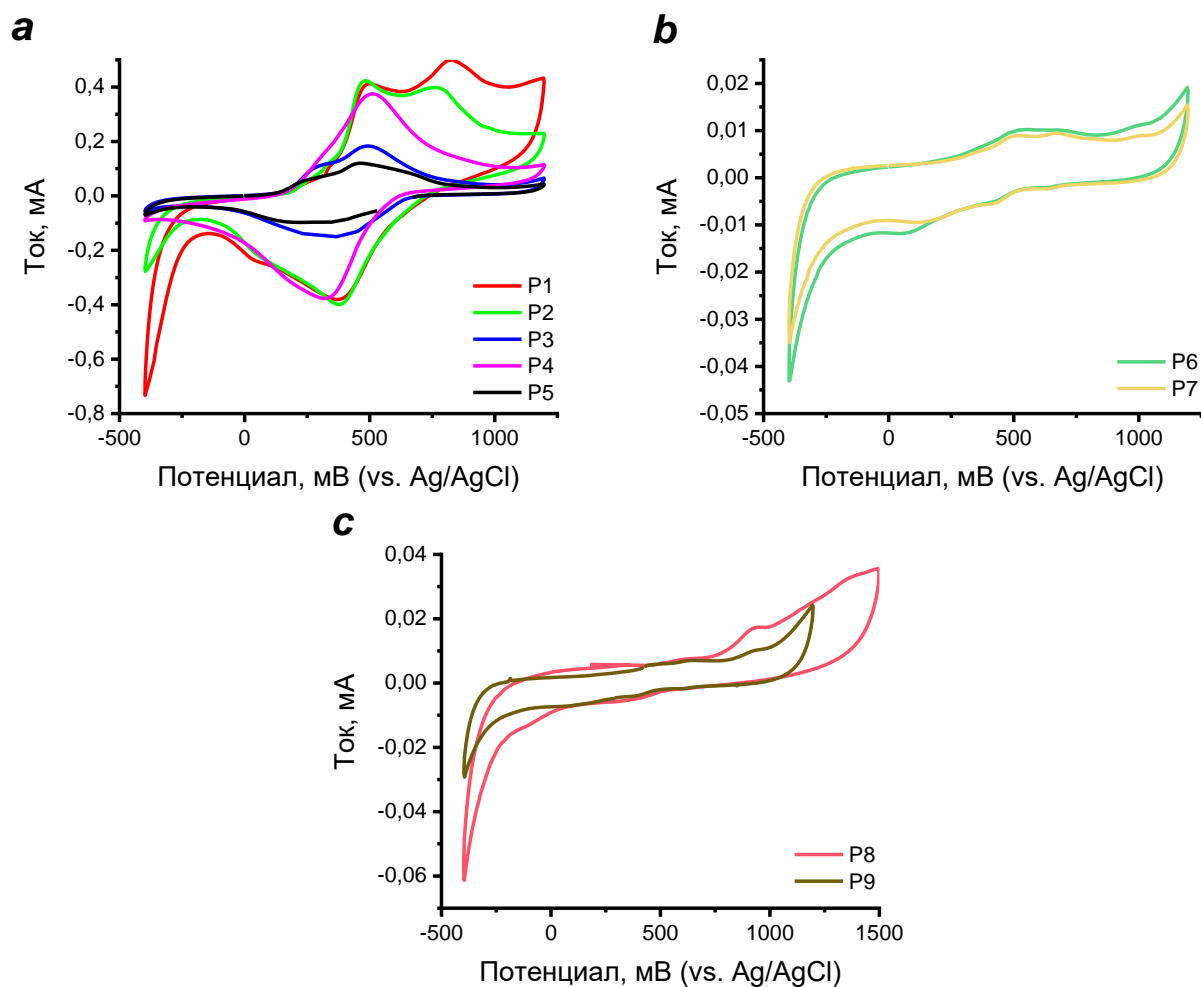


Рисунок 2.14 – Циклическая вольтамперограмма сополимеров **P1-P9**

Термический анализ сополимеров проводился с использованием ТГА, результаты представлены на рисунке 2.15а-б. Полученные термограммы демонстрируют трехстадийную деградацию для всех исследованных сополимеров. В случае сополимеров **P1-P4** наблюдается потеря массы 13% на первой стадии (39-154 °С), связанная с удалением слабосвязанной воды. Вторая стадия (154-358 °С) характеризуется потерей 19% массы, обусловленной деградацией олигомерных фрагментов и отщеплением заместителей от основной полимерной цепи. Третья стадия (358-666 °С) сопровождается потерей 35% массы и соответствует деструкции основной цепи сополимеров. Сополимеры **P5-P9** также претерпевают трехступенчатую потерю массы в диапазонах температур 130-198 °С (5%), 198-397 °С (13%) и 397-728 °С (29%). Важно отметить, что сополимеры **P5-P9** демонстрируют более высокую термическую стабильность, сохраняя около 50% первоначальной массы при нагревании до 700 °С. Это может

быть связано с меньшей степенью легирования сополимеров **P5-P9** и, как следствие, меньшим содержанием связанной воды, что и приводит к более высокой термической стабильности по сравнению с сополимерами **P1-P4**.

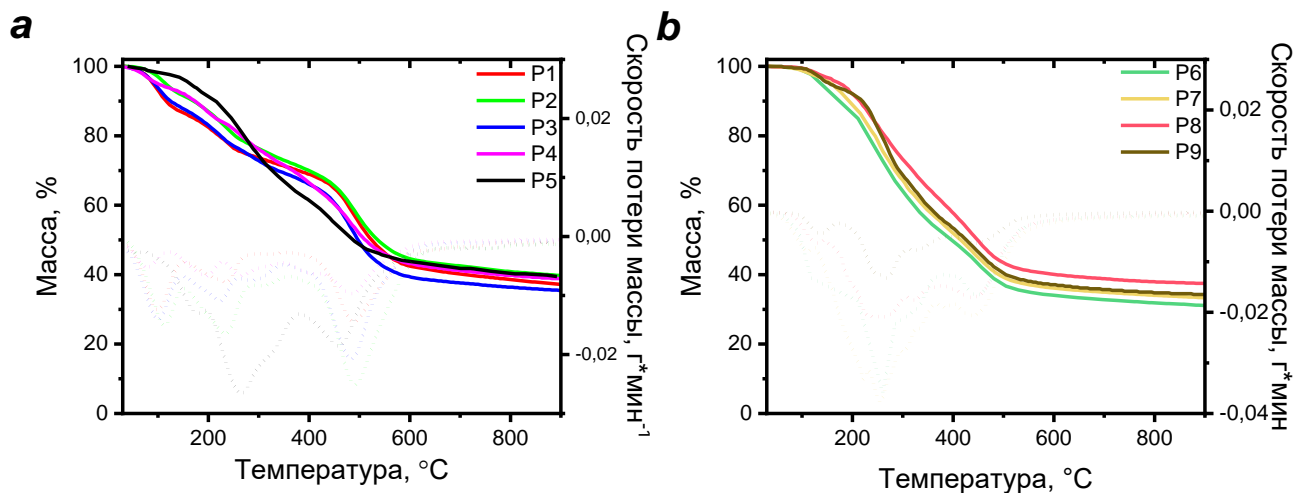


Рисунок 2.15 – Термогравиметрические кривые сополимеров (а) **P1-P5** и (b) **P6-P9**

Площадь поверхности и объем пор сополимеров **P1-P5** были определены методом БЭТ на основе изотерм адсорбции-десорбции азота, которые классифицируются как изотермы типа IV. Удельная площадь поверхности БЭТ сополимеров **P1- P5** составила 6.77-50.94 м²/г (Рисунок 2.16а, Таблица 2.7). Величина удельной площади поверхности сополимеров напрямую зависит от концентрации анилина (**1**) в их составе: повышение доли соединения (**1**) влечет за собой увеличение удельной поверхности. Анализ распределения пор по размерам (метод ВЈН) подтвердил мезопористую структуру сополимеров, показав суммарный объем пор 0.019-0.152 см³/г и диаметр пор 11-22 нм (Рисунок 2.16b). Средний размер частиц сополимеров **P1-P9** варьируется в пределах 21-36 мкм (Рисунок 2.16с, Таблица 2.7).

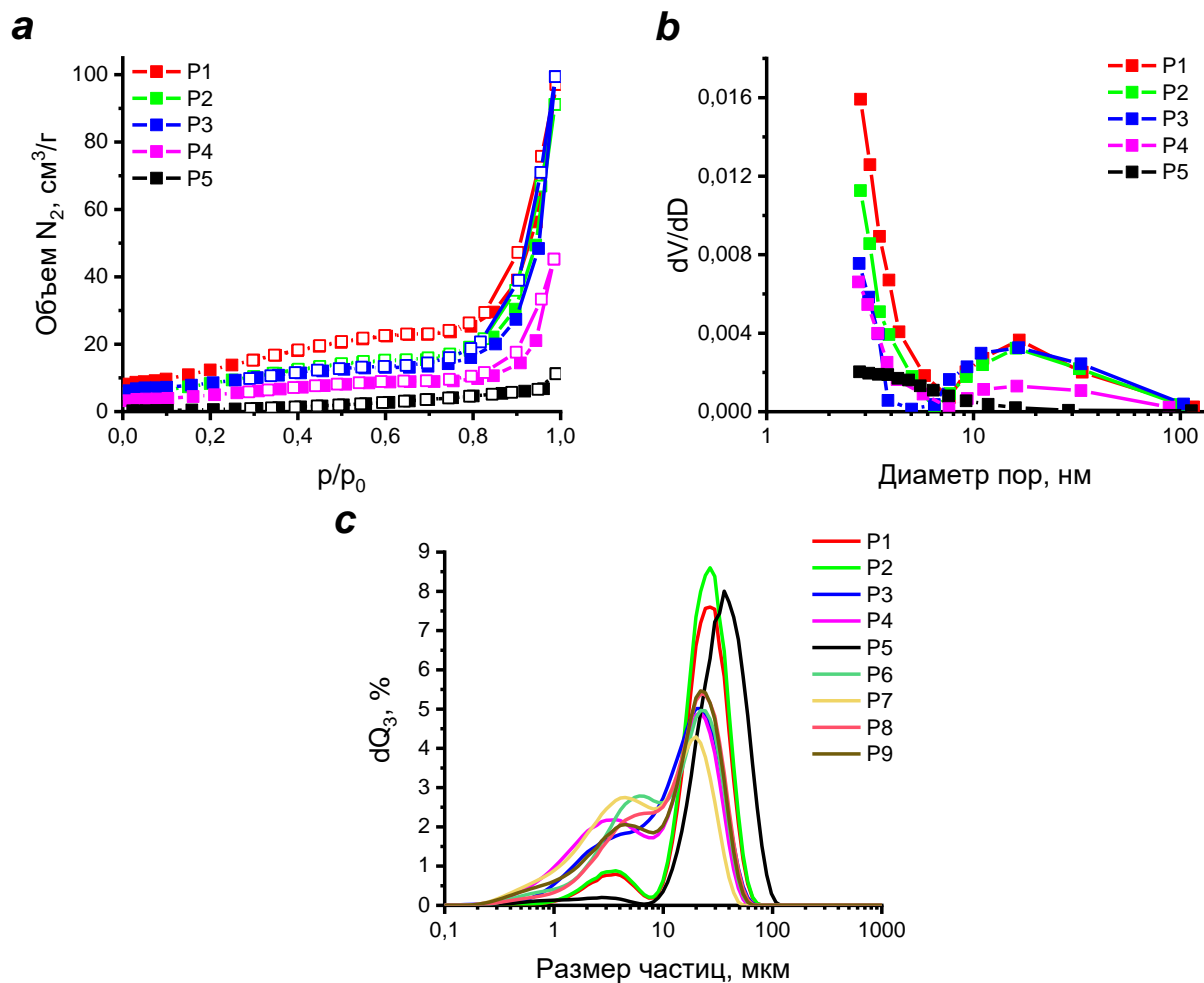


Рисунок 2.16 – (а) Изотермы адсорбции-десорбции азота, (b) распределение пор по размерам и (c) кривая распределения частиц по размерам для сополимеров **P1-P9**

Таблица 2.7 – Удельная площадь поверхности, объем пор и размер частиц сополимеров **P1-P9**

Образец	Удельная площадь поверхности (m^2/g)	Средний размер пор (cm^3/g)	Диаметр пор (нм)	Размер частиц (мкм)
P1	50.94	0.145	11.80	21
P2	34.92	0.139	16.15	29
P3	31.20	0.152	19.70	21
P4	20.20	0.068	13.85	21
P5	6.77	0.019	10.25	36
P6	-	-	-	23
P7	-	-	-	19
P8	-	-	-	23
P9	-	-	-	22

Таким образом, успешно синтезированы сополимеры на основе анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина различного состава. Различными методами (ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии) получены взаимосогласованные результаты, свидетельствующие о структурах сополимеров.

2.2.2 Химическая модификация сополимеров **P1-P9**

Синтез сополимеров на основе анилина и индола планировалось осуществить путем полимераналогичного превращения сополимеров **P1-P9**, используя условия, успешно примененные ранее для *N*-производных ПАНИ. Соединения **P1-P9** были подвергнуты реакции с ПФК при 140-150 °С в течение 6-7 ч, что привело к внутримолекулярной циклизации с образованием целевых продуктов с умеренными выходами (Схема 2.6, Таблица 2.8) [145].

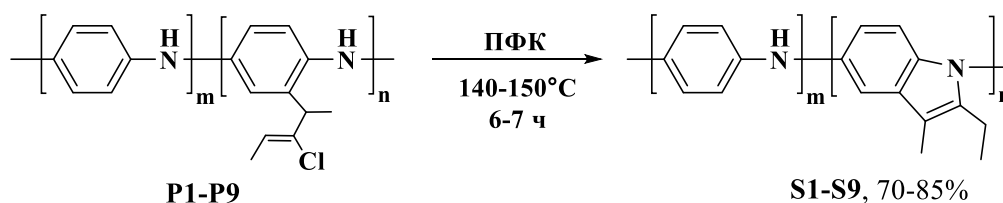


Схема 2.6

Строение полученных высокомолекулярных соединений после циклизации **S1-S9** идентифицировали с применением ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии.

В ИК-спектрах сополимеров **S1-S9** имеются новые полосы поглощения по сравнению со спектрами исходных сополимеров **P1-P9**. Так, появляются полосы при 1608 и 1510 cm^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям индольного кольца. Также присутствуют полосы поглощения в области 1305 и 1232 cm^{-1} , характерные для C-N связи. В ИК-спектрах соединений **S5-S9** наблюдается уменьшение интенсивности полос при 821 cm^{-1} , принадлежащие к деформационным колебаниям связей C-H в 1,4-замещенных бензольных колец.

Пики при 1170, 750 и 511 см^{-1} отвечают внеплоскостным С-Н связям ароматических колец (Рисунок 2.17).



Рисунок 2.17 – ИК-спектры полимеров **S1-S9**

Доказательство образования индольного фрагмента в сополимере **S7** было получено сравнением его спектров ЯМР со спектрами модельного полииндола [139]. Показано, что значения характерных сигналов ЯМР ^1H и ^{13}C у полииндола и у исследуемого сополимера **S7** идентичны и регистрируются в одинаковых значениях ppm. Так, сигнал протонов метила Н-2' сополимера проявляется при 1.11-1.34 м.д., метиленовые протоны Н-1' – при 2.57-2.73 м.д., протоны метила Н-1'' – при 1.99-2.19 м.д., а ароматические протоны детектируются в области 6.25-8.21 м.д. В спектрах ЯМР ^{13}C атом углерода С-1'' проявляется при 7.86-8.94 м.д., С-2' – при 14.37-14.86 м.д., С-1' – при 19.13-19.50 м.д., а углероды двойной связи и ароматические звенья – при 104.91-143.35 м.д. (Рисунок 2.18).

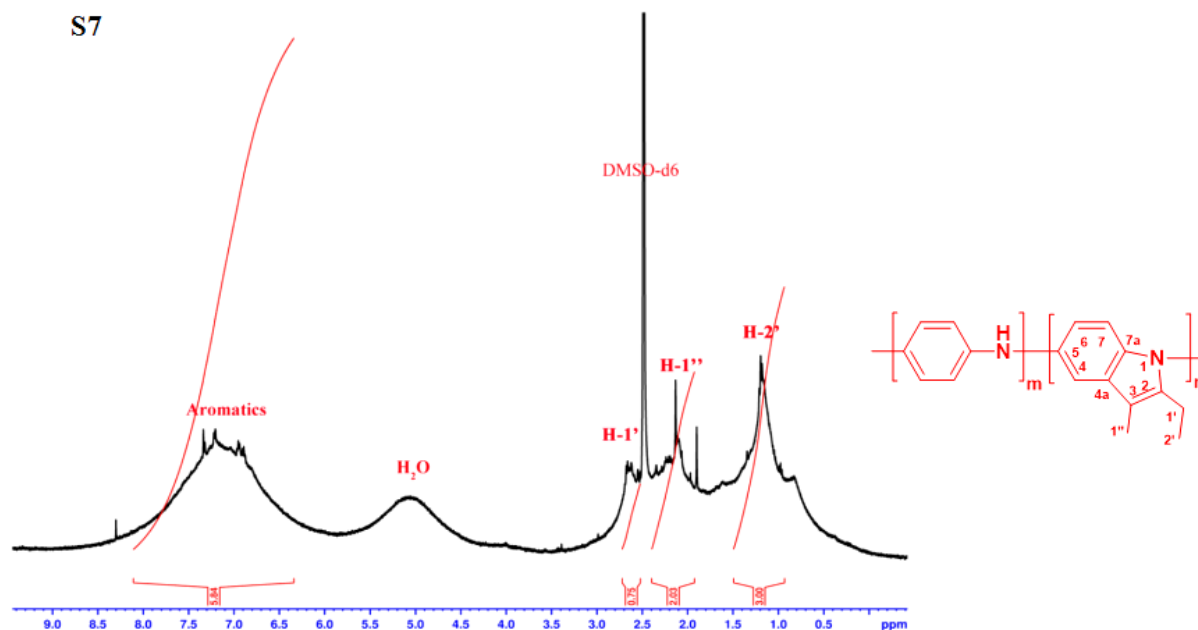


Рисунок 2.18 – Спектр ЯМР ^1H полимера **S7** (в DMSO-d₆)

Анализ спектров поглощения показывает, что у полимеров **S1-S9** наблюдается один максимум поглощения в области 266-303 нм, что свидетельствует об образовании новых соединений (Рисунок 2.19). Тем более, ранее в работах нашей исследовательской группы было установлено, что полииндолы, полученные данным методом, обладают выраженным единственным максимумом поглощения в области около 300 нм [136, 139]. Для полимеров **S1-S3**, содержащих больше анилиновых звеньев, характерно поглощение при 530 нм.

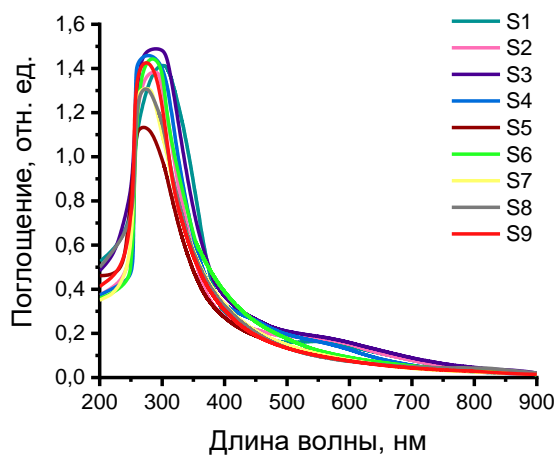


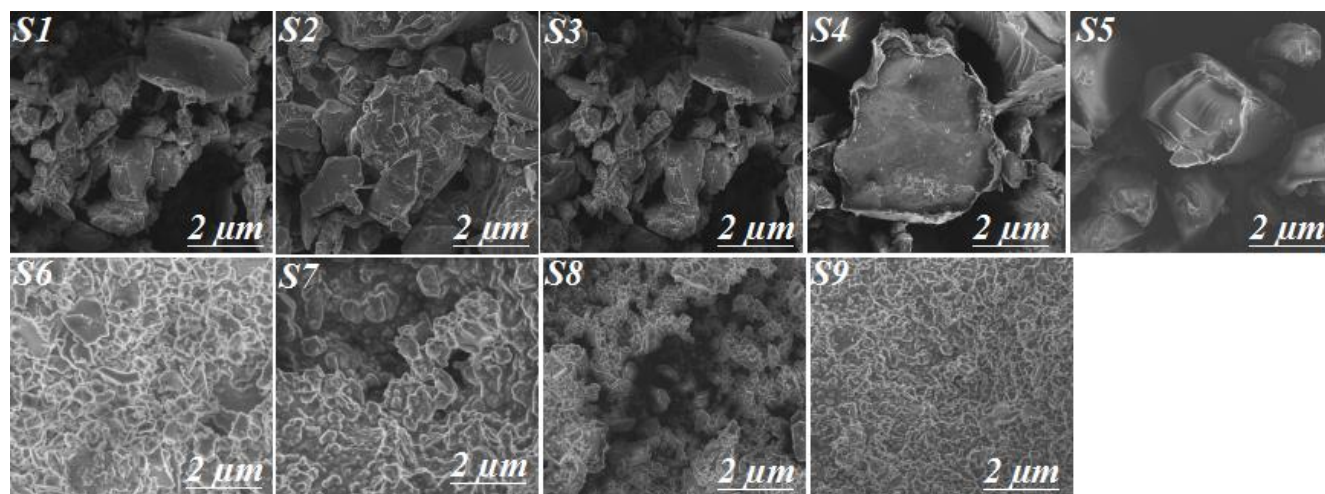
Рисунок 2.19 – Электронные спектры полимеров **S1-S9**

Следует отметить, что растворимость синтезированных полимеров отличается. Полимеры **S1-S3** растворяются в ДМСО, ДМФА и *N*-МП только при нагревании. В свою очередь, полимеры **S4-S9** очень хорошо растворяются в данных растворителях. Растворы полимеров **S8** и **S9** со временем образуют необратимый гель, не растворяющийся при повторном растворении (Таблица 2.8).

Таблица 2.8 – Растворимость и выход полимеров **S1-S9**

Полимер	Выход (%)	Растворитель		
		<i>N</i> -МП	ДМСО	ДМФА
S1	70	+++ (204 °C)	+++ (189 °C)	+++ (153 °C)
S2	81	+++ (204 °C)	+++ (189 °C)	+++ (153 °C)
S3	80	+++ (204 °C)	+++ (189 °C)	+++ (153 °C)
S4	83	+++	+++	+++
S5	79	+++	+++	+++
S6	83	+++	+++	+++
S7	85	+++	+++	+++
S8	85	+++	+++	+++
S9	87	+++	+++	+++

На рисунке 2.20 представлены микроструктуры полимеров **S1-S9**. На микрофотографиях соединений **S1-S5** видна пластинчатая структура, состоящая из неправильных частиц различной формы и размеров. В то время как морфологии соединений **S6-S9** сильно агломерированы, а их частицы хорошо взаимосвязаны друг с другом, что позволяет предположить, что они обладают достаточной энергией связи для соединения с соседними молекулами.

Рисунок 2.20 – СЭМ-изображения полимеров **S1-S9**

Электрохимическое поведение пленок полимеров **S1-S9**, полученных из раствора ДМФА, было изучено в 0.2 М H_2SO_4 (Рисунок 2.21а-с). Подобно результатам, приведенным в литературе для производных ПАНИ и полииндола [136, 139], циклические вольтамперограммы представляют обратимые окислительно-восстановительные пики. Путем измерения электрохимических свойств образцов с использованием ЦВА были установлены потенциалы окисления 0.29 и 0.63 В. Как и следовало ожидать, изменение структуры полимерной цепи привело к изменению потенциала окисления исследуемого образца. Для известных представителей сопряженных полимеров ряда полииндолов начало окисления также происходит в области 0.29-0.38 В, что говорит о том, что при данном значении потенциала действительно окисляется индольный фрагмент полимерной цепи.

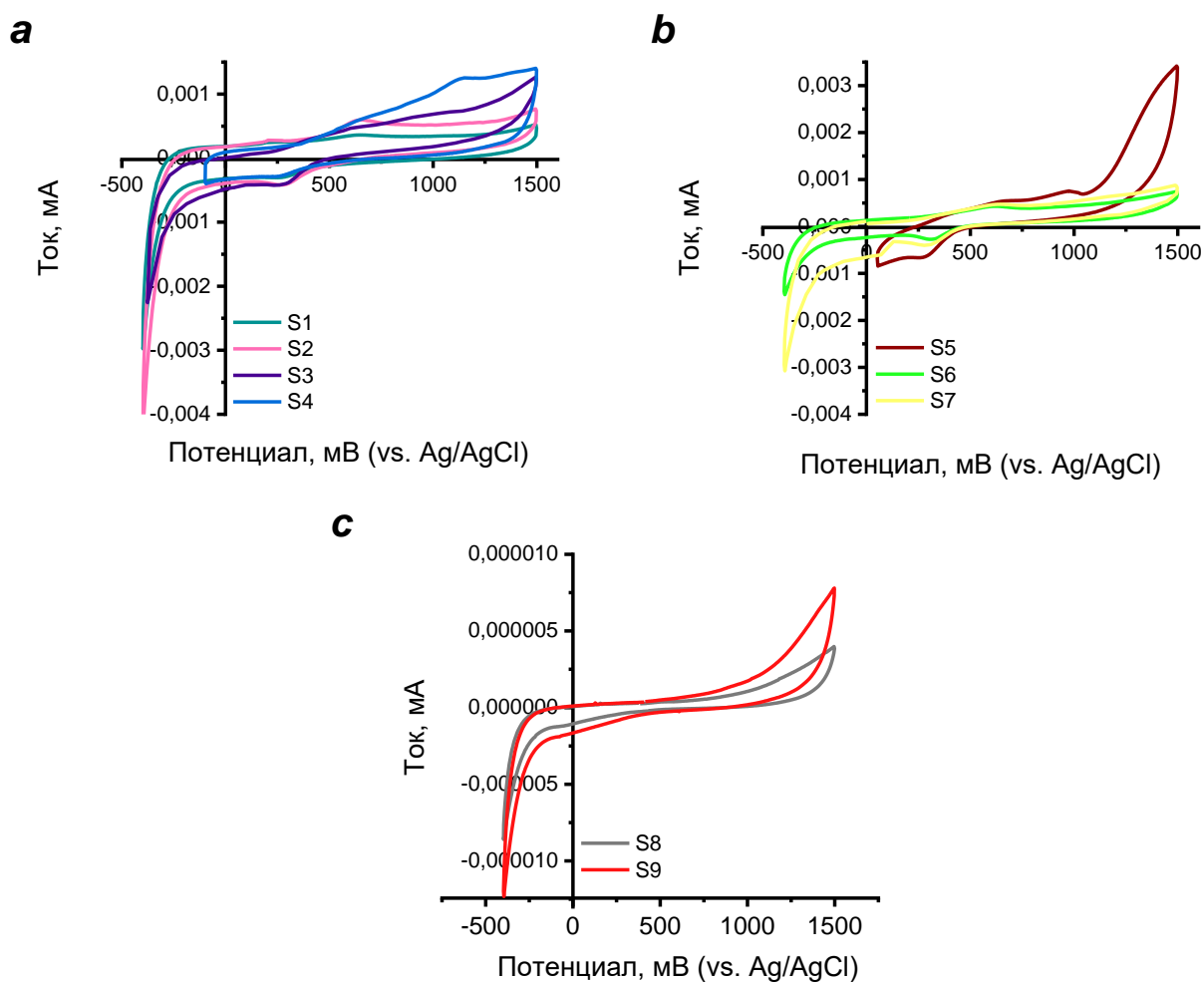


Рисунок 2.21 – Циклическая вольтамперограмма полимеров **S1-S9**

На рисунке 2.22a-b представлены кривые ТГА, характеризующие термическое поведение полимеров **S1-S9**. Результаты ТГА демонстрируют повышение термостабильности полимеров **S1-S9** по сравнению с исходными сополимерами **P1-P9**. Увеличение температуры разложения до 877 °С для полимеров **S1-S9** по сравнению с исходными сополимерами **P1-P9** (728 °С) свидетельствует об успешном синтезе целевых соединений (Рисунок 2.15a-b).

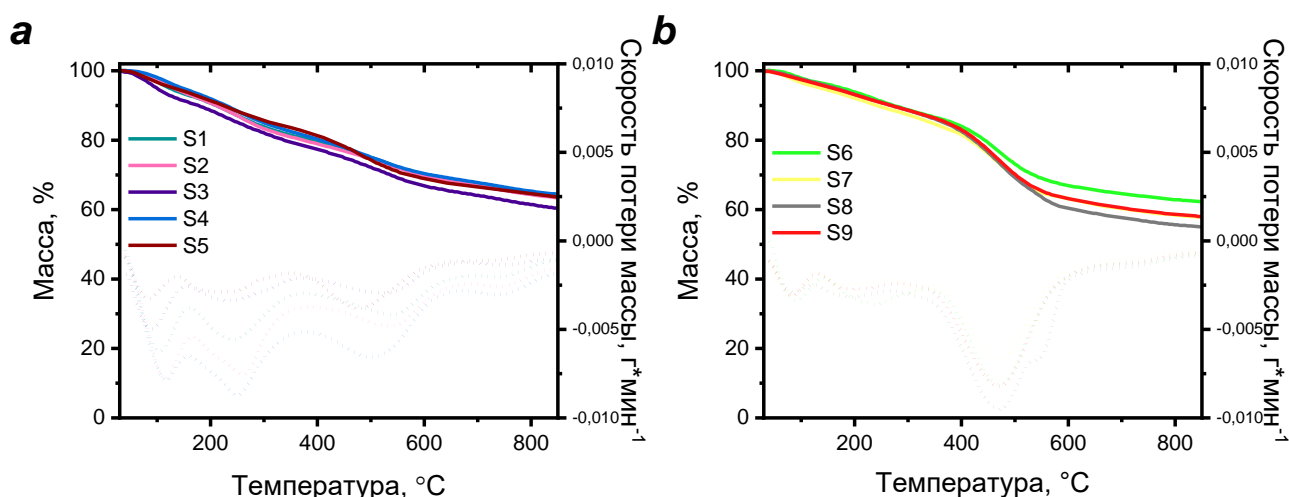


Рисунок 2.22 – Термогравиметрические кривые полимеров (a) **S1-S5** и (b) **S6-S9**

В рамках исследования были изучены фотопроводящие свойства синтезированных полимеров **P1-P9** и **S1-S9**. Измерения проводились при фиксированном расстоянии 10 мм от источника света, что соответствовало плотности мощности излучения 3500 мВт/см². Следует отметить, что не все исследованные образцы продемонстрировали фоточувствительность. Вольтамперные характеристики (ВАХ) фоточувствительных образцов, полученные в темноте и при освещении с плотностью мощности 3500 мВт/см², представлены на рисунке 2.23a-b. Анализ ВАХ показал, что полимеры **S-6** и **S-8** демонстрируют выраженную зависимость тока от напряжения. В образце **S-8** наблюдался резкий рост тока при напряжении выше 6 В, что повторялось и при воздействии УФ-излучения. Пленка полимера **S-6** оказалась нестабильной и подверглась разрушению с растворением нижних слоев фоторезистивного материала, что затруднило дальнейшие измерения ВАХ. В целом, ВАХ при

освещении демонстрировали аналогичный характер, что и в темноте, с незначительным увеличением тока. Однако, наиболее выраженную реакцию на УФ-излучение продемонстрировал полимер **S-9**, в то время как поведение образца **S-8** оставалось неизменным. Полученные данные позволяют сделать вывод о положительном влиянии УФ-излучения на проводящие свойства исследованных полимерных пленок.

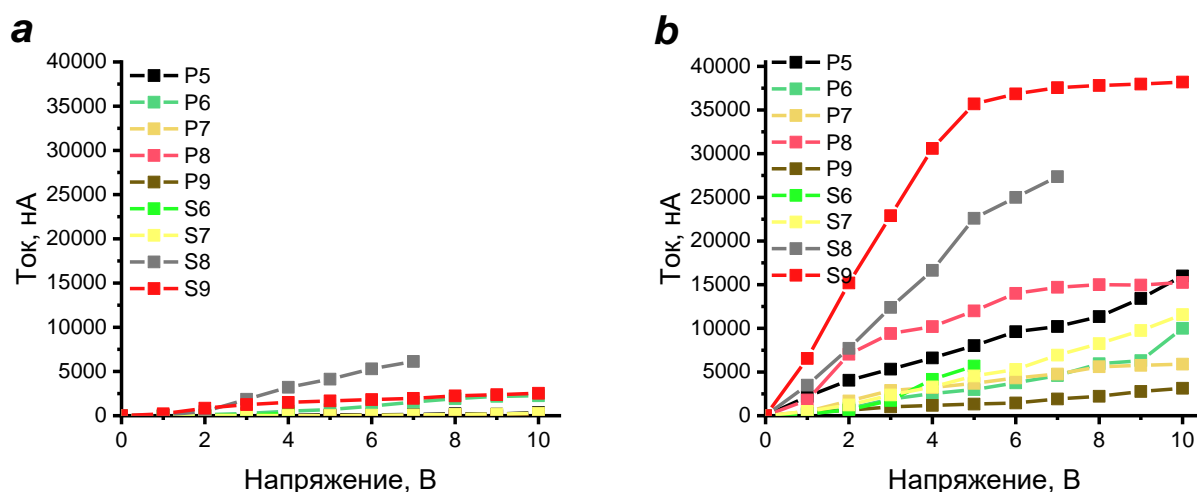


Рисунок 2.23 – ВАХ фоторезисторов (а) при отсутствии УФ-излучения и (б) при излучении 3500 мВт/см^2

Таким образом, в ряду синтезированных сополимеров **P1-P9** реализована внутримолекулярная циклизация, представляющая собой эффективный метод полимераналогичного превращения для создания полимеров с новыми свойствами. Продemonстрировано, что исследованные пленки полученных соединений обладают фотопроводящими свойствами. Выявлена закономерность, согласно которой фотопроводящие характеристики полимерных пленок улучшаются при увеличении содержания индольных фрагментов в полимерной цепи.

2.3 Практическое применение полученных соединений

Анализ литературных данных указывает на широкое применение производных полииндола в различных областях. Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств, полииндол и его производные активно исследуются в качестве перспективных материалов для электрохромных устройств [38, 154], датчиков и сенсоров [53, 114-118], антикоррозионных и антибактериальных покрытий [72, 129, 130], адсорбентов [23, 111, 112] и суперконденсаторов [126-128]. В связи с этим, в рамках данной работы были изучены потенциальные области применения полученных соединений по следующим направлениям:

1. Исследование адсорбционной способности в отношении красителей;
2. Изучение сенсорных свойств;
3. Оценка антибактериальной активности.

2.3.1 Исследование адсорбционных свойств полученных соединений

2.3.1.1 Адсорбционные свойства производных полииндола **PIn-1-PIn-5** по отношению к метиловому оранжевому и метиленовому синему

Красители широко используются в различных отраслях промышленности, однако загрязнение сточных вод красителями представляет серьезную экологическую проблему и угрозу для здоровья [155, 156]. Существует ряд технологий для очистки сточных вод от красителей, включая ионный обмен, обратный осмос, фильтрацию и другие. Среди них адсорбция выделяется высокой эффективностью, экономичностью и простотой реализации, позволяя не только очистить воду, но и восстановить использованный адсорбент [157, 158]. В связи с этим, разработка эффективных адсорбционных материалов для удаления загрязнителей из водных растворов является актуальной задачей современной науки и техники.

Адсорбционная способность синтезированных полииндолов **PIn-1-PIn-5** была исследована с использованием модельных загрязняющих веществ – метилового оранжевого (МО) и метиленового синего (МС). Для изучения адсорбционных свойств производных полииндола, была определена оптимальная масса адсорбента для каждого красителя. В экспериментах с МО использовали навеску 80 мг адсорбента, в то время как для МС масса адсорбента варьировалась в пределах 30-40 мг [159, 160].

Значение pH раствора красителя является одним из важнейших факторов, определяющих эффективность адсорбционного процесса. Изменение pH влияет на заряд поверхности адсорбента и состояние молекул красителя, определяя тем самым эффективность их взаимодействия. Рисунок 2.24b-с демонстрирует влияние pH (1-12) на эффективность удаления МО и МС полииндольными производными. Эффективность удаления МО была максимальной при pH 1 (99.7%) и значительно снижалась при увеличении pH, достигая 73.4% при высоких значениях pH. Для МС наблюдалась обратная зависимость: для **PIn-1** и **PIn-2** максимальная эффективность удаления (98.0%) достигалась при pH 7. В то же время, для остальных исследованных образцов максимальная эффективность (98.3%) наблюдалась при pH 12. Наблюдаемые различия обусловлены изменением заряда поверхности адсорбента и взаимодействием с анионной (МО) или катионной (МС) формой красителей в зависимости от pH. Значения точки нулевого заряда (pH_{ZPC}) для исследованных полииндольных производных варьировались в широком диапазоне. Для **PIn-1** значение pH_{ZPC} составило 7.1, в то время как для остальных производных значения pH_{ZPC} лежали в интервале от 5.9 до 11.7 (Рисунок 2.24a).

Исходя из полученных результатов, для дальнейших экспериментов были выбраны оптимальные значения pH для каждого красителя и производного полииндола. Для адсорбции МО на всех производных полииндола проводили при pH 7. Адсорбцию МС на **PIn-1** и **PIn-2** также осуществляли при pH 7, в то время как для остальных полимерных производных оптимальным было значение pH 12.

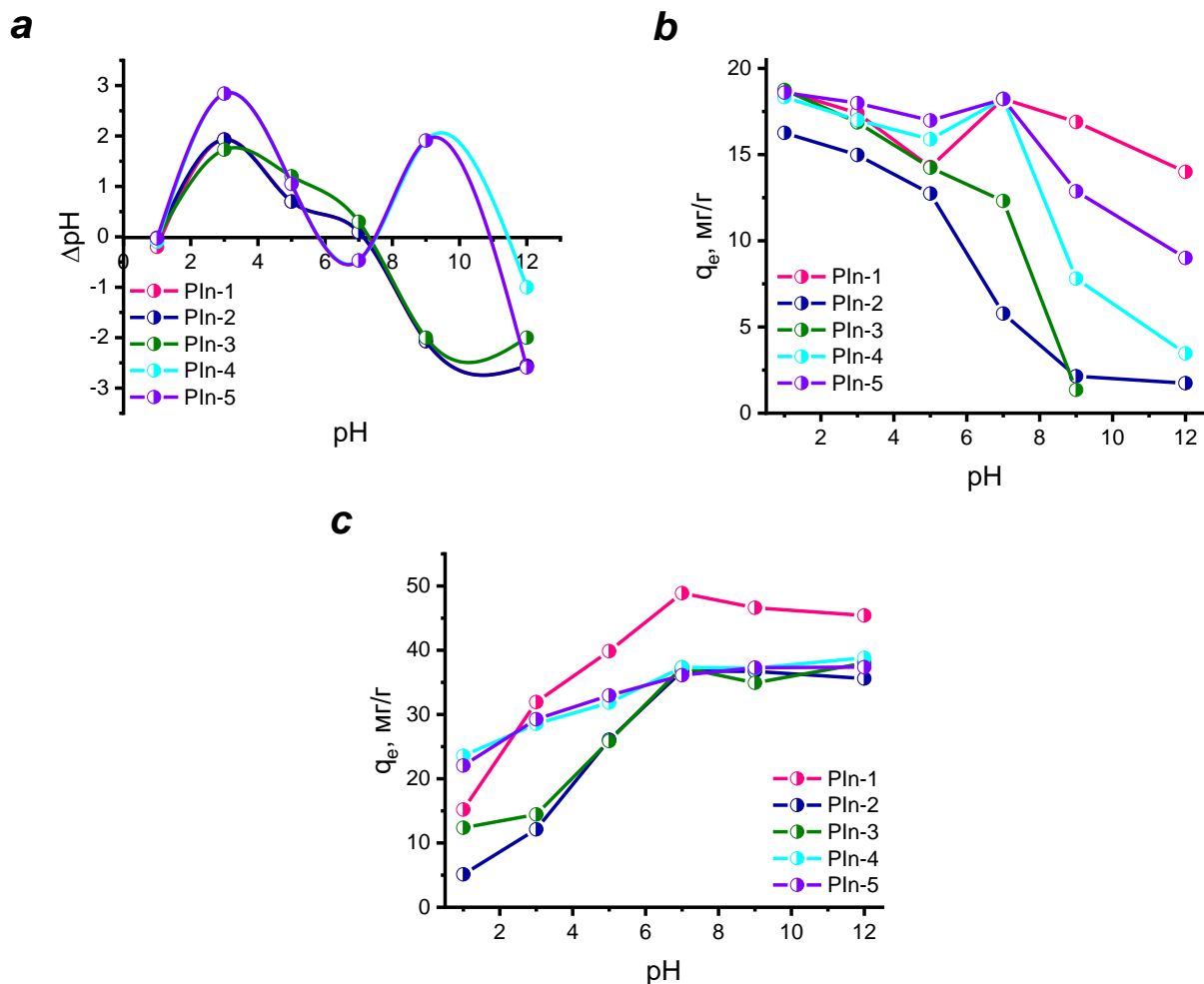


Рисунок 2.24 – (а) Влияние рН на дзета-потенциал; влияние рН на адсорбционные свойства (b) МО и (c) МС на производных полииндола **Pln-1-Pln-5**

В кинетических экспериментах по изучению адсорбции МО и МС производными полииндола использовались исходные концентрации растворов красителей, равные 30 мг/л для каждого красителя. Исследована зависимость адсорбции МО и МС производными полииндола от времени контакта в диапазоне от 60 до 720 мин. Анализ кинетических кривых показал, что на начальном этапе наблюдается быстрый рост процента удаления красителей, который впоследствии замедляется (Рисунок 2.25a-b). Это объясняется тем, что особая слоистая пористая структура полимеров способствует быстрому диспергированию красителей и заполнению доступных адсорбционных центров на поверхности. Для МО адсорбционное равновесие устанавливалось через 300 мин, после чего адсорбционная способность полимеров оставалась практически неизменной. В случае МС время достижения адсорбционного равновесия составило 600 мин для

PIn-1, **PIn-2** и **PIn-4**, и 720 мин для **PIn-3** и **PIn-5**. Таким образом, оптимальное время для достижения адсорбционного равновесия для МО и МС составило 300 и 720 мин соответственно.

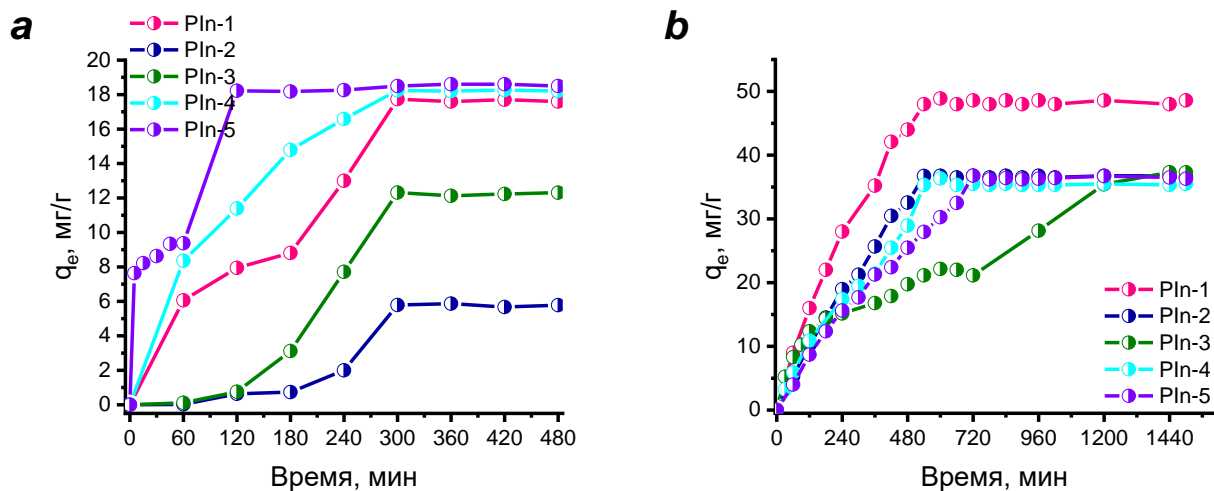


Рисунок 2.25 – Зависимость адсорбции (a) МО и (b) МС от времени контакта с полииндолами **PIn-1-PIn-5**

Определение кинетики адсорбции имеет решающее значение для понимания механизма адсорбции и, следовательно, для повышения эффективности процесса. Для исследования кинетики удаления красителей использовались кинетические модели псевдопервого и псевдвторого порядков.

Модель псевдопервого порядка предполагает, что скорость процесса определяется адсорбцией единицы адсорбата на один активный центр адсорбента. В то время как, модель псевдвторого порядка описывает, что скорость процесса определяется взаимодействием единицы адсорбата с двумя активными центрами [161]. Для оценки параметров моделей были применены как линейные, так и нелинейные методы.

В качестве примера на рисунке 2.26а-d представлены кинетические данные, полученные для **PIn-5**. Параметры, полученные в результате изучения кинетических моделей, приведены в таблицах 2.9-2.10

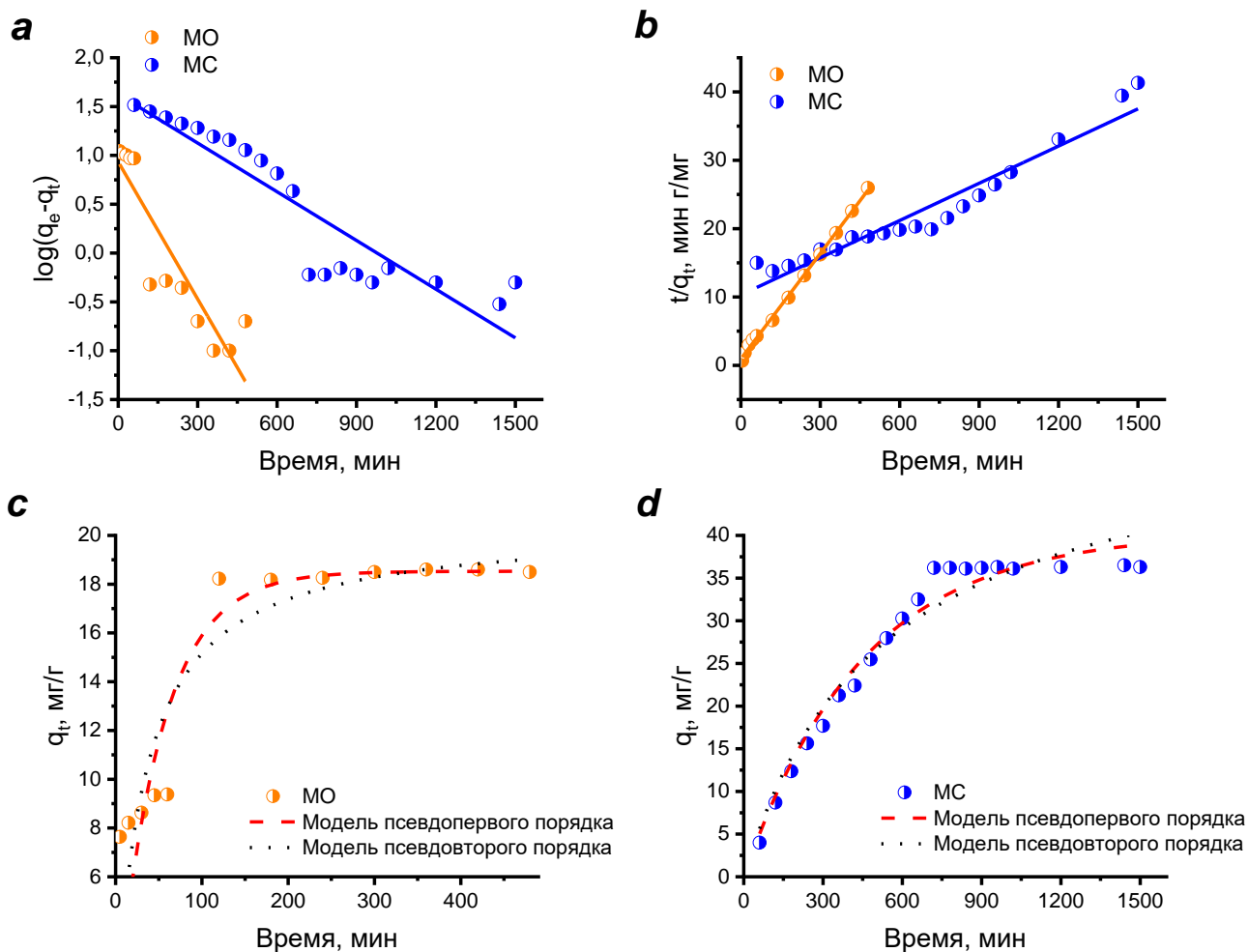


Рисунок 2.26 – (а-б) Линейное и (с-д) нелинейное кинетическое моделирование сорбции МО и МС на **PIn-5**

Таблица 2.9 – Кинетические параметры адсорбции МО и МС на полииндолах **PIn-1-PIn-5** (линейный метод)

Адсорбент	Адсорбат	Модель псевдопервого порядка					Модель псевдовторого порядка				
		$q_{e, \text{exp}}$ (мг/г)	k_1 (1/мин)	$q_{e, \text{cal}}$ (мг/г)	R^2	S.D. (%)	k_2 (г/мг/мин)	$q_{e, \text{cal}}$ (мг/г)	R^2	S.D. (%)	
PIn-1	МО	17.7	0.002	12.6	0.947	5.2	0.001	17.7	0.999	3.2	
PIn-2		5.8	0.003	7.0	0.819	-	-	-	-	-	
PIn-3		12.3	0.005	19.3	0.824	-	-	-	0.717	-	
PIn-4		18.2	0.01	20.1	0.980	2.4	0.021	18.2	0.999	3.1	
PIn-5		18.2	0.003	10.6	0.925	4.3	0.014	18.3	0.998	0.8	
PIn-1	МС	48.9	0.011	218.7	0.676	10.8	0.002	43.7	0.982	2.4	
PIn-2		36.7	0.009	118.9	0.792	8.1	6.02×10^{-6}	50.3	0.922	2.6	
PIn-3		37.3	0.002	44.9	0.824	6.4	7.3×10^{-5}	42.8	0.860	4.7	
PIn-4		37.4	0.005	56.3	0.724	5.7	1.0×10^{-4}	52.7	0.850	2.2	
PIn-5		36.8	0.005	74.8	0.650	6.3	5.4×10^{-5}	48.7	0.902	1.9	

Таблица 2.10 – Кинетические параметры адсорбции МО и МС на полииндолах **PIн-1-PIн-5** (нелинейный метод)

Адсорбент	Адсорбат	Модель псевдопервого порядка					Модель псевдовторого порядка			
		$q_{e, \text{exp}}$ (мг/г)	k_1 (1/мин)	$q_{e, \text{cal}}$ (мг/г)	R^2	S.D. (%)	k_2 (г/мг/мин)	$q_{e, \text{cal}}$ (мг/г)	R^2	S.D. (%)
PIн-1	МО	17.7	0.001	61.8	0.824	2.9	0.004	20.5	0.998	2.4
PIн-2		5.8	0.01	79.3	0.787	1.6	2.20	11.6	0.754	10.4
PIн-3		12.3	0.007	31.3	0.863	3.0	7.90	19.5	0.876	8.9
PIн-4		18.2	0.008	29.7	0.968	0.7	0.003	21.3	0.998	2.2
PIн-5		18.2	0.02	37.3	0.544	3.4	0.007	25.1	0.999	1.3
PIн-1	МС	48.9	0.002	67.3	0.996	3.7	1.4×10^{-5}	50.2	0.997	1.4
PIн-2		36.7	0.001	72.0	0.996	7.9	5.9×10^{-6}	43.7	0.996	3.2
PIн-3		37.3	0.002	32.1	0.881	3.8	3.7×10^{-5}	46.5	0.905	4.7
PIн-4		37.4	5.9×10^{-4}	123.1	0.965	10.4	1.6×10^{-6}	41.4	0.985	2.4
PIн-5		36.8	0.001	65.4	0.994	8.2	5.9×10^{-6}	39.7	0.995	1.5

При анализе кинетики адсорбции МО с использованием модели псевдопервого порядка коэффициенты регрессии (R^2) находились в диапазоне 0.544-0.968, в то время как для модели псевдовторого порядка R^2 составлял 0.754-0.999. Аналогичные результаты были получены для МС: для модели псевдопервого порядка R^2 варьировал от 0.881 до 0.996, а для модели псевдовторого порядка – от 0.9050 до 0.997. Таким образом, модель псевдовторого порядка является более подходящей для описания кинетики адсорбции МО и МС.

Исследовано влияние исходной концентрации растворов МО и МС на адсорбцию производными полииндола **PIн-1-PIн-5**. Анализ зависимостей, представленных на рисунке 2.27а-б показал, что с увеличением концентрации красителя в растворе возрастает и количество адсорбированного вещества. Это связано с тем, что при увеличении концентрации МО и МС возрастает число доступных адсорбционных участков на поверхности полимера для связывания с ионами красителя, что приводит к повышению адсорбционной емкости. Однако при достижении определенной концентрации красителя рост адсорбционной емкости замедляется. Это объясняется насыщением адсорбционных участков на поверхности полимера, в результате чего количество доступных мест для

адсорбции уменьшается, и адсорбционная емкость стремится к предельному значению.

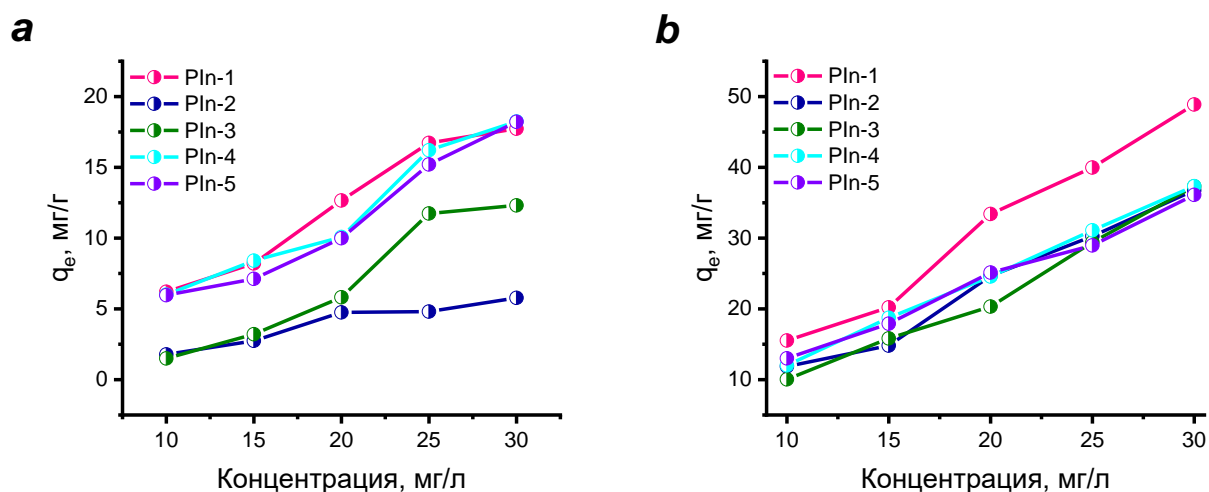


Рисунок 2.27 – Изотермы адсорбции (а) МО и (б) МС на полииндолах **PIn-1-PIn-5**

Для описания адсорбционного поведения МО и МС на поверхности производных полииндола были использованы изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха. Изотермы адсорбции обоих красителей наглядно демонстрируются на основе результатов, полученных для полимера **PIn-5** (Рисунок 2.28a-d). Сравнение результатов моделирования показало, что модель Ленгмюра лучше описывает экспериментальные данные. Коэффициенты регрессии (R^2) для модели Ленгмюра (0.976 для МО и 0.991 для МС) были выше, чем для модели Фрейндлиха (0.956 для МО и 0.986 для МС) (Таблицы 2.11-2.12).

Из таблицы 2.12 следует, что рассчитанные максимальные адсорбционные емкости производных полииндола составляют 21.2-22.5 мг/г для МО и 46.0-87.2 мг/г для МС. Сравнение адсорбционных свойств производных полииндола **PIn-1-PIn-5** выявило значительное влияние природы заместителя на адсорбционную способность. В частности, сам полииндол **PIn-1** и полииндолы с метокси-заместителями **PIn-4-PIn-5** продемонстрировали наилучшие адсорбционные характеристики. Важно отметить, что адсорбция МС на всех изученных производных полииндола значительно превышает адсорбцию МО, что может

быть связано с различиями в структуре и взаимодействии красителей с полимерной матрицей.

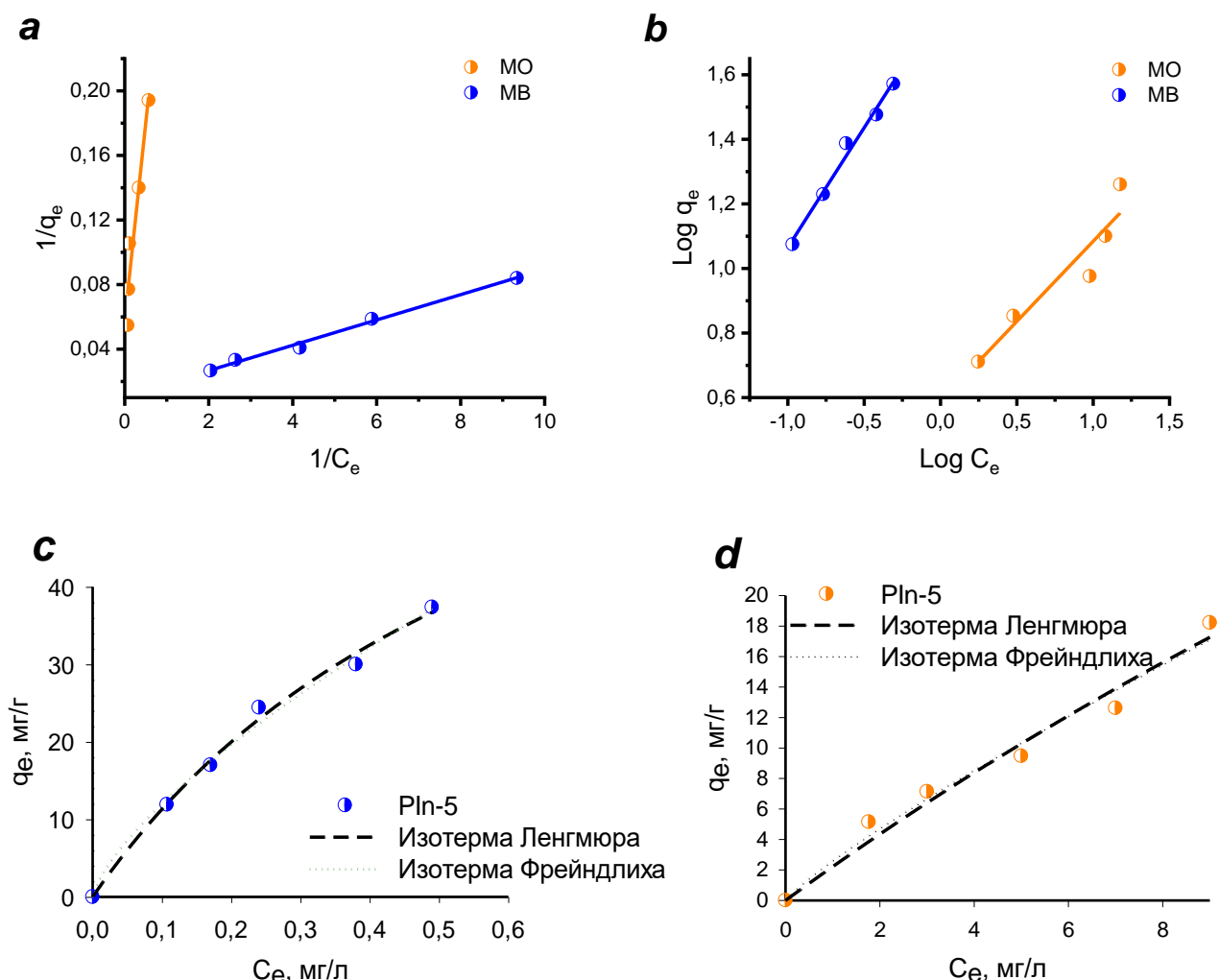


Рисунок 2.28 – (a-b) Линейные и (c-d) нелинейные изотермы сорбции MO и MC на **PIn-5**

Значения фактора разделения (R_L), рассчитанные для адсорбции MO и MC на производных полииндола **PIn-1-PIn-5**, находились в диапазонах 0.16-0.48 и 0.02-0.28, соответственно. Эти результаты свидетельствуют о благоприятном характере адсорбции обоих красителей на поверхности полимеров (Таблицы 2.11-2.12).

Таблица 2.11 – Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции МО и МС на производных полииндола **PIn-1-PIn-5** (линейный метод)

Адсорбент	Адсорбат	Модель Ленгмюра					Модель Фрейндлиха			
		q_m (мг/г)	K_L (л/г)	R_L	R^2	S.D. (%)	K_F (л/мг)	n	R^2	S.D. (%)
PIn-1	МО	20.1	0.26	0.11-0.28	0.964	3.2	4.5	2.3	0.998	6.5
PIn-2		-	-	-	-	-	-	-	-	-
PIn-3		-	-	-	-	-	-	-	-	-
PIn-4		20.7	0.80	0.04-0.12	0.967	2.9	6.9	2.0	0.917	11.7
PIn-5		18.4	0.24	0.12-0.29	0.956	10.7	4.4	3.3	0.952	12.9
PIn-1	МС	80.0	0.84	0.04-0.11	0.991	1.8	8.4	3.5	0.922	5.8
PIn-2		212.8	0.21	0.13-0.32	0.957	2.9	24.7	5.0	0.821	10.8
PIn-3		14.7	2.70	0.04-0.41	0.987	2.4	11.1	2.0	0.983	2.6
PIn-4		185.2	0.17	0.16-0.36	0.909	4.9	29.1	2.4	0.896	5.2
PIn-5		128.2	0.71	0.04-0.12	0.994	2.7	64.1	1.3	0.986	3.6

Таблица 2.12 – Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции МО и МС на производных полииндола **PIn-1-PIn-5** (нелинейный метод)

Адсорбент	Адсорбат	Модель Ленгмюра					Модель Фрейндлиха			
		q_m (мг/г)	K_L (л/г)	R_L	R^2	S.D. (%)	K_F (л/мг)	n	R^2	S.D. (%)
PIn-1	МО	22.5	0.11	0.23-0.48	0.999	0.1	4.5	2.3	0.998	0.2
PIn-2		-	-	-	-	-	-	-	-	-
PIn-3		-	-	-	-	-	-	-	-	-
PIn-4		23.1	0.60	0.16-0.36	0.968	2.8	6.1	1.7	0.958	4.8
PIn-5		21.2	0.20	0.18-0.40	0.976	3.5	4.7	3.8	0.956	3.1
PIn-1	МС	50.5	1.17	0.03-0.08	0.995	1.6	25.0	3.6	0.985	2.1
PIn-2		46.9	0.36	0.08-0.22	0.983	3.7	15.4	2.6	0.972	4.2
PIn-3		46.0	0.26	0.11-0.28	0.989	2.1	10.1	2.0	0.986	2.7
PIn-4		87.2	1.50	0.02-0.06	0.997	1.1	61.8	1.4	0.997	1.8
PIn-5		49.3	1.73	0.02-0.05	0.991	2.8	61.8	2.1	0.986	3.4

Для более глубокого понимания механизма адсорбции МО и МС на производных полииндола **PIn-1-PIn-5** были рассчитаны термодинамические параметры, включающие изменение свободной энергии Гиббса (ΔG° , кДж/моль), стандартную энтальпию (ΔH° , кДж/моль) и стандартную энтропию (ΔS° , Дж/моль·К). Значения этих параметров были определены на основе графиков Ван'т-Гоффа (зависимость $\ln K_d$ от $1/T$, представленных на рисунке 2.29а-б), а также с использованием следующих уравнений:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

$$\ln K_d = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \quad (3)$$

где K_d – константа адсорбционного равновесия, T и R – абсолютная температура (К) и универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль·К) соответственно. Значения ΔH° и ΔS° рассчитывались по наклону и пересечению с прямой кривой зависимости $\ln K_d$ от $1/T$, а ΔG° – по уравнению 2. Все полученные значения термодинамических параметров представлены в таблице 2.13.

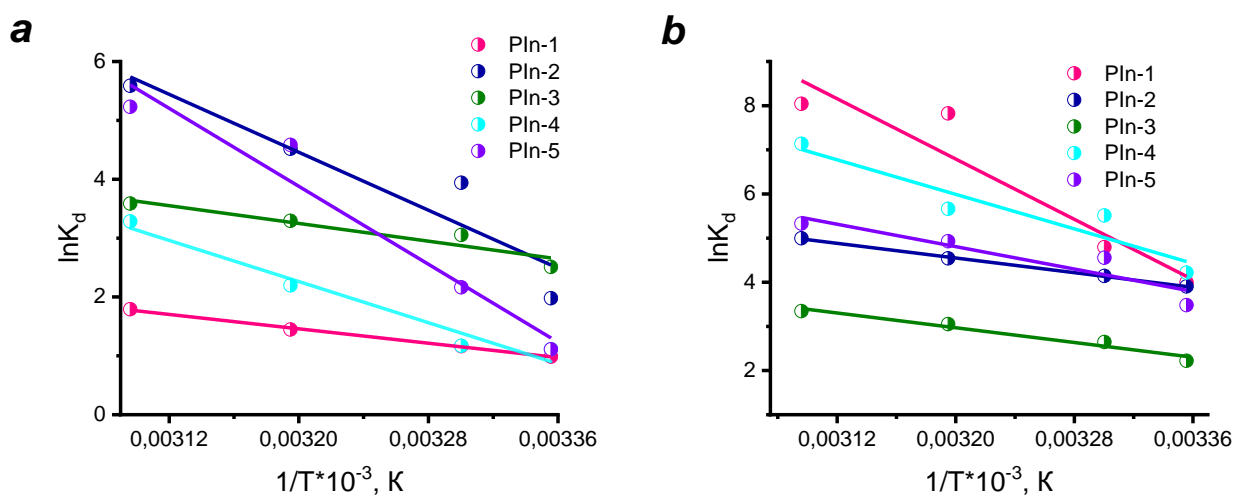


Рисунок 2.29 – Зависимость $\ln K_d$ от $1/T$ для адсорбции (а) МО и (б) МС на полииндолах **PIn-1-PIn-5**

Термодинамический анализ показал, что адсорбция МО и МС на производных полииндола **PIn-1-PIn-5** является самопроизвольным процессом, о чем свидетельствуют отрицательные значения свободной энергии Гиббса (ΔG°). Для понимания типа взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, следует учитывать следующие диапазоны значений ΔG° : -20-0 кДж/моль для физической адсорбции, -20-(-80) кДж/моль для сочетания физической адсорбции и хемосорбции, и -80-(-400) кДж/моль для хемосорбции [162, 163].

Рассчитанные значения изменения свободной энергии Гиббса для адсорбции МО и МС на производных полииндола **PIn-1-PIn-5** находятся в диапазонах -1.9-(-15.3) кДж/моль и -5.8-(-22.8) кДж/моль соответственно (Таблица

2.13). Эти значения позволяют предположить, что адсорбция протекает по механизму физической адсорбции. Эндотермический характер адсорбции (положительные значения ΔH°) согласуется с увеличением адсорбции с повышением температуры. Увеличение энтропии (положительные ΔS°) свидетельствует о возрастании степени разупорядоченности системы в процессе адсорбции.

Таблица 2.13 – Термодинамические параметры адсорбции МО и МС на производных полииндола **PIn-1-PIn-5**

Адсорбат	Адсорбент	ΔH° (кДж/моль)	ΔS° (кДж/моль К)	ΔG° (кДж/моль)			
				298 К	303 К	313 К	323 К
МО	PIn-1	25.4	0.1	-2.3	-2.8	-3.7	-4.6
	PIn-2	102.3	0.4	-6.2	-8.0	-11.6	-15.3
	PIn-3	31.3	0.1	-6.6	-7.2	-8.5	-9.8
	PIn-4	72.6	0.3	-1.9	-3.1	-5.6	-8.1
	PIn-5	137.6	0.5	-3.2	-4.8	-10.3	-15.0
МС	PIn-1	142.0	0.5	-10.0	-12.6	-17.7	-22.8
	PIn-2	34.5	0.1	-9.7	-10.4	-11.9	-13.4
	PIn-3	34.7	0.1	-5.8	-6.5	-7.8	-9.2
	PIn-4	81.3	0.3	-11.1	-12.6	-15.7	-18.8
	PIn-5	52.7	0.2	-9.8	-10.9	-13.0	-15.1

С целью оценки применимости разработанных адсорбентов в условиях, приближенных к реальным процессам окрашивания, было изучено влияние ионной силы (создаваемой добавлением NaCl) на адсорбцию МО и МС на производных полииндола **PIn-1-PIn-5**. Результаты данного исследования представлены на рисунке 2.30.

Рисунок 2.30 демонстрирует, что увеличение концентрации NaCl приводит к снижению эффективности удаления красителя с поверхности полимеров. Вероятно, это связано с увеличением концентрации ионов Cl^- , которые экранируют положительно заряженные участки полимера и ослабляют электростатическое взаимодействие между красителем и адсорбентом. Формирование внешнесферных поверхностных комплексов, в которых адсорбированные ионы сохраняют гидратную оболочку, создает условия для

конкуренции между ионами в растворе за доступные сайты адсорбции, что и приводит к снижению адсорбции красителя.

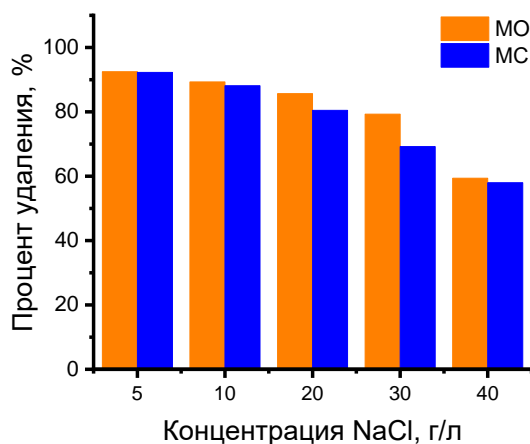


Рисунок 2.30 – Адсорбционная способность **PIn-5** по отношению к MO и MC в зависимости от ионной силы (концентрация MO и MC = 30 мг/л, **PIn-5** = 80 и 40 мг)

Одним из важных критериев оценки адсорбента является возможность его регенерации и повторного использования. С этой целью были проведены эксперименты по многократному (5 циклов) использованию полимера **PIn-5** для удаления MO и MC. Как видно из рисунка 2.31a-b, что после первого цикла адсорбции-десорбции эффективность удаления красителей составляла 97.2% (MO) и 96.2% (MC). Несмотря на некоторое снижение эффективности с увеличением числа циклов, адсорбент **PIn-5** сохраняет значительную адсорбционную способность: после 5 циклов степень удаления MC составляла 57%. Это позволяет сделать вывод о возможности многократного использования **PIn-5** для удаления красителей из водных растворов.

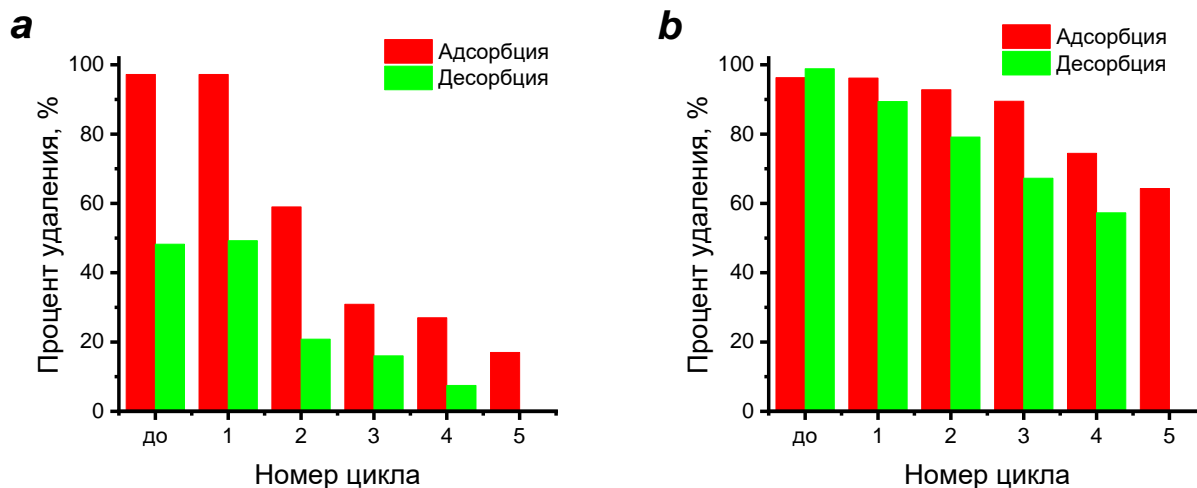


Рисунок 2.31 – Регенерация **PIn-5** для удаления (a) МО и (b) МС

Для выявления механизма адсорбции красителей МО и МС на полимере **PIn-5** был проведён детальный анализ с использованием метода инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Данные ИК-спектров для **PIn-5**, красителей МО/МС и адсорбированного на МО/МС **PIn-5** представлены на рисунке 2.32a-b. В спектре МО пики при 1035 см^{-1} , 1184 см^{-1} и 1364 см^{-1} соответствуют колебаниям связей -S=O , $\text{CH}_3\text{-}$ и C-N , соответственно, а сигнал при 1518 см^{-1} соответствует группе N=N [164]. Увеличение интенсивности пиков при 1548 см^{-1} и 1687 см^{-1} , связанных с группой -N=N- , присоединенной к ароматическому кольцу МО, после адсорбции, указывает на успешное закрепление молекул МО на поверхности **PIn-5** (Рисунок 2.32a). В спектре МС сигналы при 1068 см^{-1} , 1333 см^{-1} и 1594 см^{-1} соответствуют колебаниям связей $\text{CH}_3\text{-}$, C-N и C=S , соответственно [164]. После адсорбции МС наблюдается сдвиг пика при 1610 см^{-1} в область 1594 см^{-1} , а также значительное увеличение интенсивности этого пика, что свидетельствует о присоединении МС к поверхности **PIn-5** (Рисунок 2.32b).

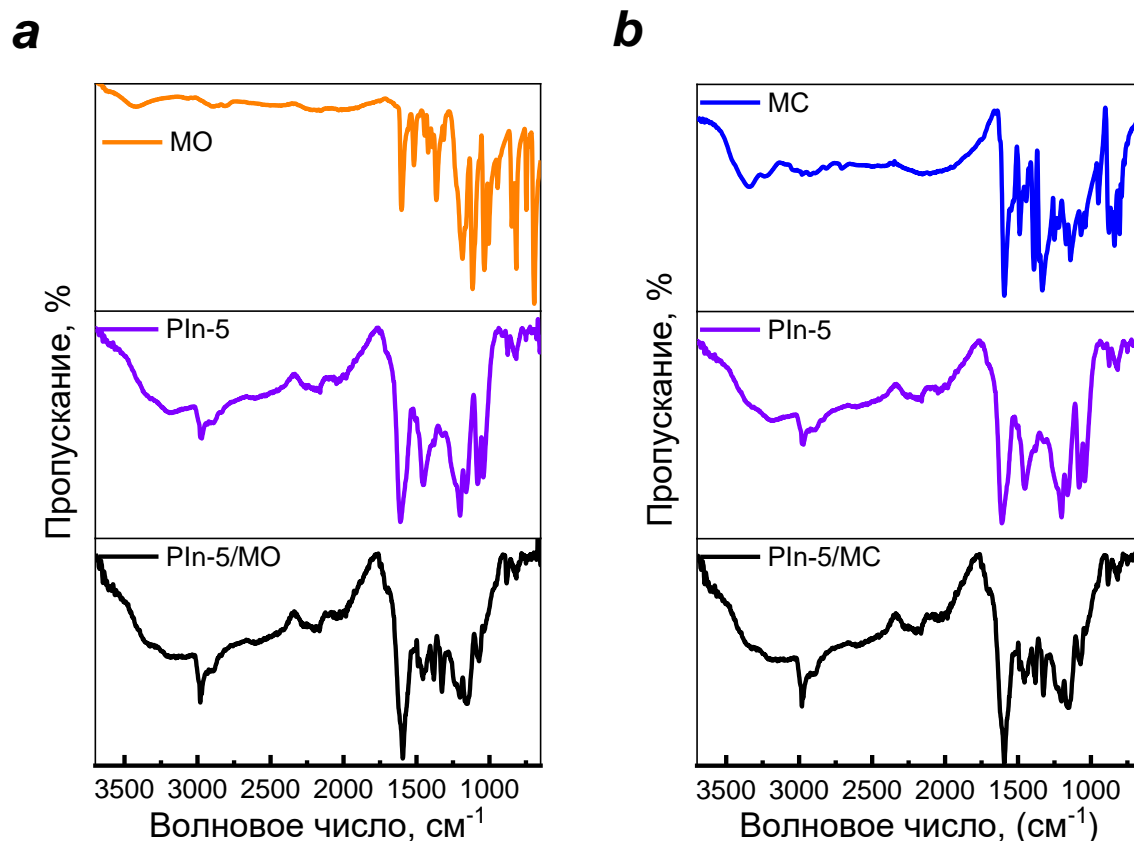


Рисунок 2.32 – ИК-спектры MO/MC и **PIn-5** до и после адсорбции

Поскольку MC является катионным красителем, его адсорбция на отрицательно заряженных поверхностях, как схематически показано на рисунке 2.33, может происходить за счет электростатического притяжения. Увеличение адсорбции MC с ростом pH подтверждает этот механизм, поскольку концентрация отрицательных зарядов на поверхности адсорбента увеличивается с ростом pH. Кроме того, из-за плоской формы молекула MC может взаимодействовать с поверхностью **PIn-5** посредством π - π взаимодействия между их электронными системами.

Таким образом, ИК-спектры показали, что MC может адсорбироваться на **PIn-5** как за счет электростатического притяжения, так и посредством π - π взаимодействий.

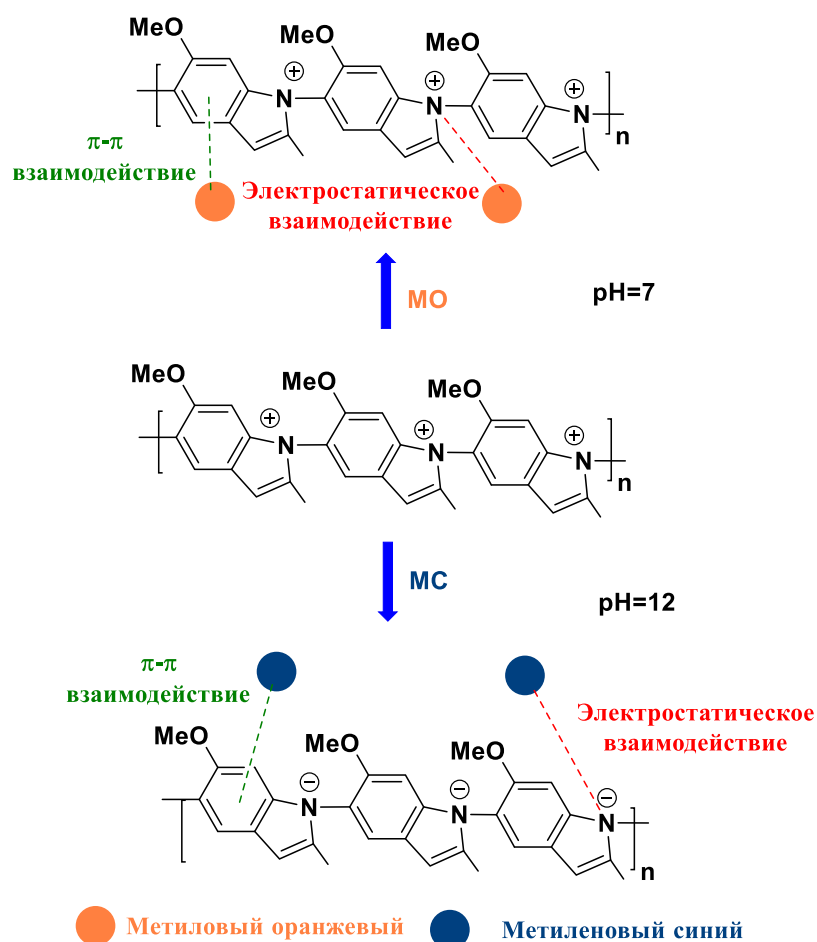


Рисунок 2.33 – Механизм адсорбции МО и МС на **PIn-5**

Таким образом, было показано, что производные полииндола **PIn-1-PIn-5** эффективно удаляют анионные (МО) и катионные (МС) красители из водных растворов. Эффективность адсорбции зависит от времени контакта, pH, начальной концентрации красителя и температуры. Экспериментальные данные хорошо согласуются с моделью Ленгмюра, определяющей максимальную адсорбционную емкость в диапазоне 18.4-22.5 мг/г для МО и 46.0-87.2 мг/г для МС. Адсорбция соответствует модели псевдвторого порядка, достигая равновесия за 300 и 720 мин, соответственно. Важно отметить возможность эффективной регенерации и повторного использования разработанных материалов до пяти циклов, что подчеркивает их перспективность для применения в системах очистки промышленных сточных вод.

2.3.1.2 Адсорбционные свойства сополимеров **P1-P9** по отношению к метиловому оранжевому

Полианилин – перспективный материал для создания сорбентов благодаря простоте синтеза, стабильности, нетоксичности и уникальным свойствам. Хорошая смачиваемость и возможность регенерации делают его эффективным для очистки воды от тяжелых металлов, лекарств и красителей [165, 166]. В частности, сополимеры на основе анилина и его производных демонстрируют впечатляющие показатели адсорбционной емкости, например, сополимеры поли(анилин-*co*-*m*-сульфофенилендиамина) показывают 76.6-118 мг/г для метиленового синего, а поли(анилин-*co*-5-сульфо-2-анизидины) – 213.6 мг/г для Cr(VI) и 801.5 мг/г для 2,4-дихлофенола [167, 168]. В связи с этим представляется важным изучение сорбционных свойств разработанных нами сополимеров **P1-P9**, используя метиленовый оранжевый (МО) в качестве модельного загрязнителя [169].

Количественное влияние сополимеров **P1-P9** на удаление красителя МО оценивали, варьируя дозировку адсорбентов от 0.01 до 0.1 г с начальной концентрацией красителя 20 мг/л. Из рисунка 2.34а видно, что сополимеры **P1-P4** при 0.01 г демонстрируют эффективное удаление красителя МО 99.04%. Однако, сополимеры **P5-P9** даже при высоких дозировках при длительном периоде времени показали себя неэффективными материалами. С увеличением количества адсорбента происходит снижение адсорбционной емкости для **P1** с 98.9 до 9.85 мг/г, **P2** с 99.0 до 7.0 мг/г, **P3** с 95.7 до 6.9 мг/г и **P4** с 96.1 до 9.8 мг/г. Данное снижение емкости может быть связано с агрегацией или агломерацией частиц адсорбентов, что приводит к уменьшению доступности активных участков на их поверхности, которые заметны при более высоких дозировках [170]. Таким образом, учитывая влияние на адсорбционную способность и эффективность удаления, для исследования адсорбции была выбрана доза сополимеров 0.01 г.

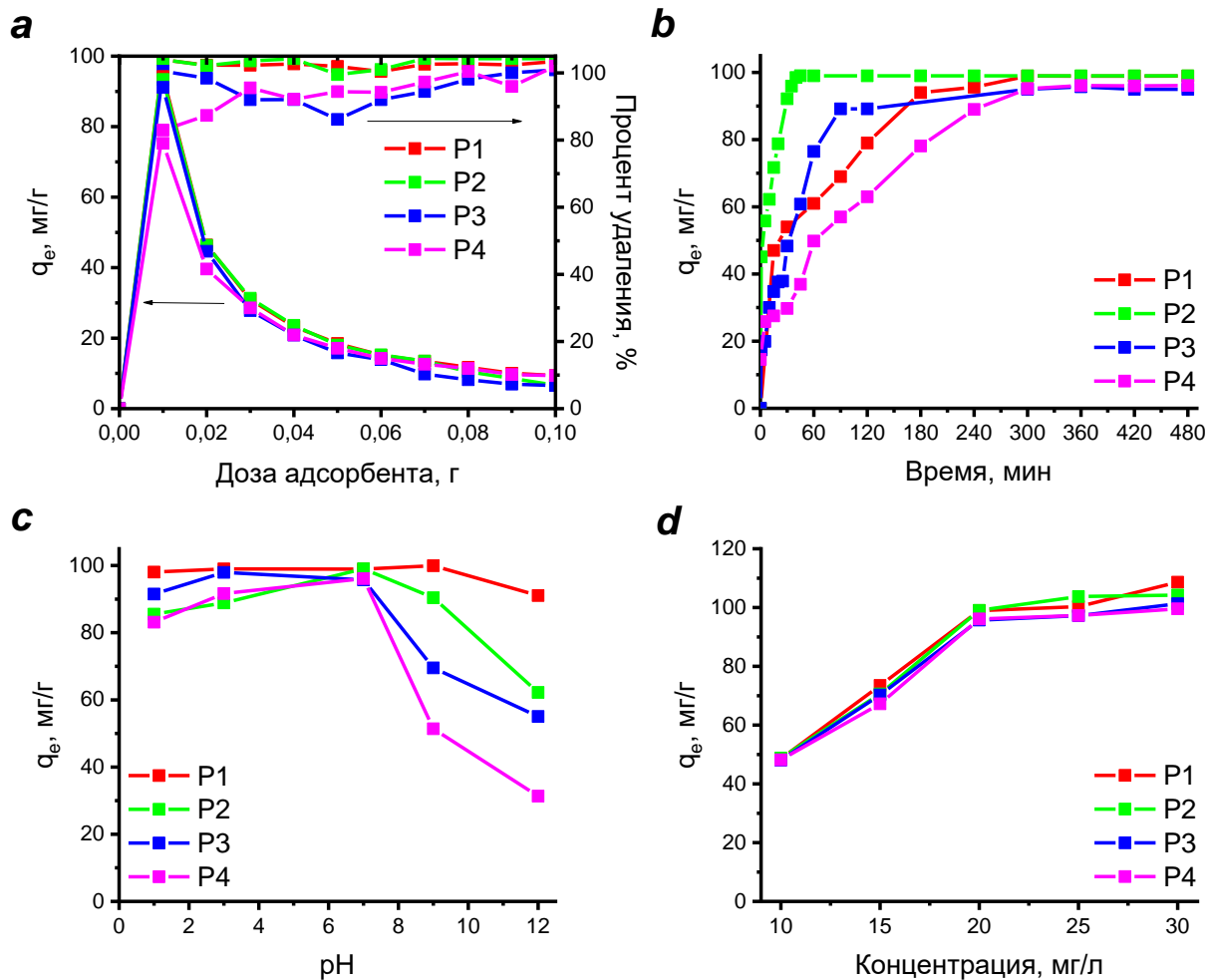


Рисунок 2.34 – Влияние (а) дозировки адсорбента (дозировка = 0.01-0.1 г, $S_{MO} = 20$ мг/л, $V = 50$ мл, $T = 25$ °С, $t = 6$ ч), (b) времени контакта ($t = 0 \div 480$ мин, $S_{MO} = 20$ мг/л, $V = 50$ мл, $T = 25$ °С, дозировка = 0.01 г), (c) pH ($t = 0 \div 480$ мин, $S_{MO} = 20$ мг/л, $V = 50$ мл, $T = 25$ °С, дозировка = 0.01 г), (d) начальной концентрации ($S_{MO} = 0 \div 30$ мг/л, $V = 50$ мл, $T = 25$ °С, $t = 6$ ч, дозировка = 0.01 г) на количество адсорбированного красителя на сополимерах **P1-P4**

На рисунке 2.34b представлена зависимость адсорбционной емкости сополимеров **P1-P4** от времени контакта. Адсорбционная емкость сополимеров достигается у **P1** 98.9 мг/г за 300 мин, **P2** 99.0 мг/г за 45 мин, **P3** 95.7 мг/г за 360 мин и **P4** 96.1 мг/г за 480 мин. Затем эти изменения постепенно выравниваются и емкости остаются неизменными.

На рисунке 2.34c показано влияние pH на эффективность удаления. Было обнаружено, адсорбционная емкость (эффективность удаления) сополимеров **P1-P4** к MO увеличивается с 83.1 до 98.0 мг/г (с 83.1 до 91.6%) при значении pH от 1 до 3. Это связано с тем, что MO – анионный краситель, и при низком значении pH механизм его адсорбции обусловлен электростатическим притяжением между

положительно заряженной поверхностью адсорбента (в результате процесса протонирования) и отрицательно заряженной молекулой красителя (Рисунок 2.35). Далее мы наблюдали, что сорбционная емкость у сополимеров снижалась по мере увеличения pH раствора от 3 до 12. Максимальное снижение адсорбции наблюдалось при pH 12. Важно отметить высокую эффективность адсорбции МО при нейтральном pH 99.27%, что предполагает другой механизм, включающий неэлектростатические взаимодействия между делокализованными π -электронами на поверхности адсорбента и свободными электронами молекулы красителя, присутствующих в ароматическом кольце (Рисунок 2.35). Таким образом, исходя из рассмотренных данных, для дальнейшего исследования адсорбции анионного МО на сополимерах **P1-P4** предпочтительней pH 7.

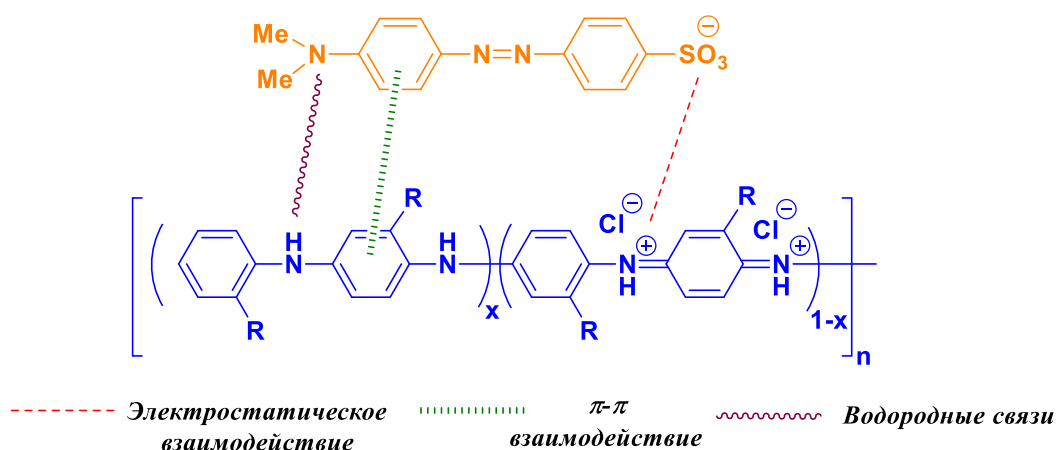


Рисунок 2.35 – Механизм адсорбции МО на сополимерах **P1-P4**

Эффективность удаления красителей зависит от начальной концентрации растворов. Как показано на рисунке 2.34d, процент удаления МО снижается с увеличением его начальной концентрации в диапазоне от 10 до 30 мг/л (при pH 7 и дозе адсорбента 0.01 г). Данное явление объясняется ограниченной доступностью активных центров на поверхности сорбента. При низких концентрациях МО взаимодействие молекул красителя с этими центрами происходит наиболее эффективно. Однако, с увеличением концентрации красителя, происходит насыщение активных центров, что приводит к

уменьшению числа свободных мест для адсорбции и, как следствие, к снижению процента удаления МО.

Влияние ионной силы на адсорбцию МО сополимерами **P1-P4** было исследовано посредством серии экспериментов, варьирующих концентрацию NaCl (5-40 г/л). Результаты показали, что возрастание концентрации соли приводит к снижению адсорбционной ёмкости (Рисунок 2.36). Это объясняется тем, что увеличение концентрации NaCl приводит к увеличению количества ионов хлора (Cl^-), которые экранируют положительно заряженные центры сорбентов **P1-P4**, ослабляя электростатическое взаимодействие между молекулами красителя и поверхностью адсорбента. Несмотря на наблюдаемое снижение эффективности сорбции в присутствии солей, важно отметить, что сорбционный потенциал материалов остается достаточно высоким, что позволяет эффективно удалять МО из водных растворов даже в условиях повышенной ионной силы.

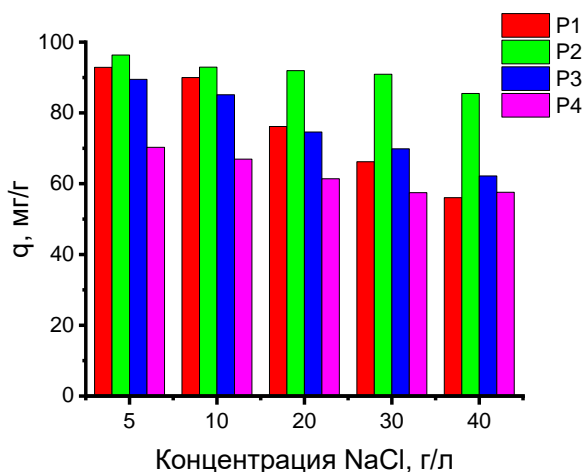


Рисунок 2.36 – Адсорбционная способность сополимеров **P1-P4** по отношению к МО в зависимости от ионной силы

Результаты кинетических исследований адсорбции МО на сополимерах **P1-P4** с использованием линейных и нелинейных кинетических моделей представлены на рисунках 2.37-2.38. Адсорбционные способности сополимеров **P1-P4** по отношению к МО были примерно одинаковыми и отличаются только временем равновесия в системе.

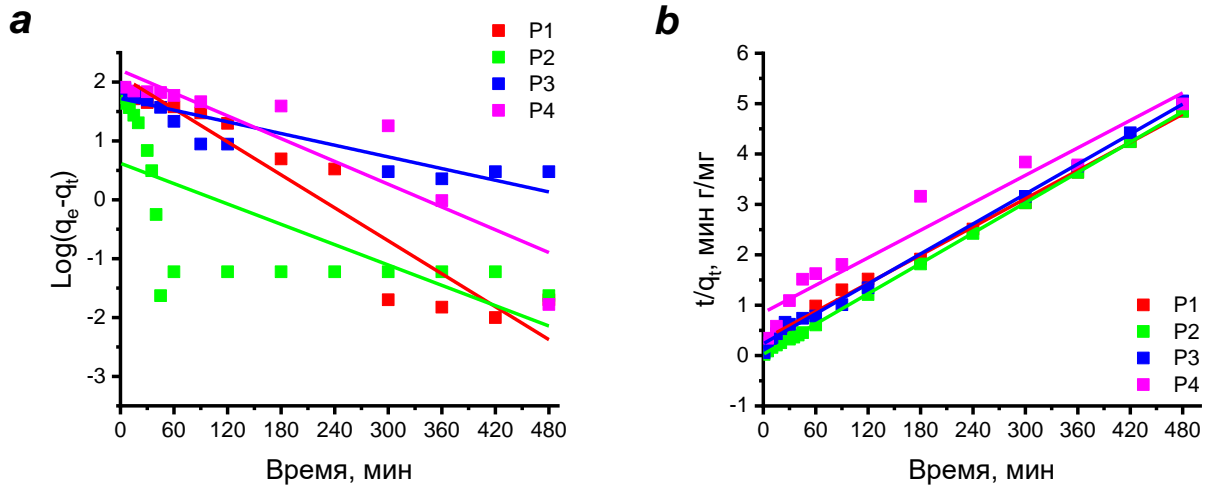


Рисунок 2.37 – (а) Кинетика псевдопервого порядка и (б) кинетика псевдвторого порядка по линейному методу для сополимеров **P1-P4** (дозировка = 0.01 г, $C_{\text{МО}} = 20$ мг/л, pH 7 и 25 °C)

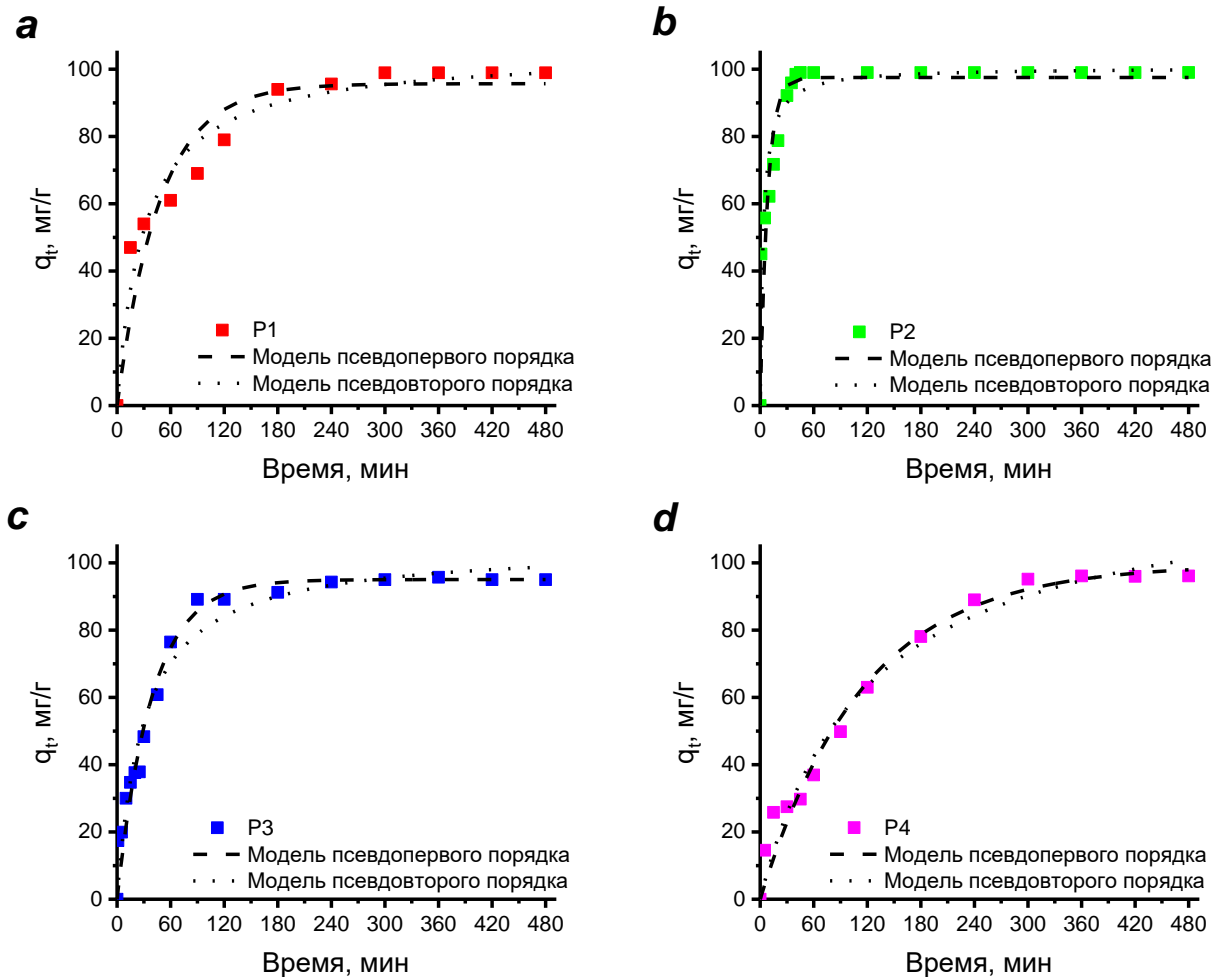


Рисунок 2.38 – Оценка кинетических параметров сорбции МО сополимерами **P1-P4** нелинейным методом (дозировка = 0.01 г, $C_{\text{МО}} = 20$ мг/л, pH 7 и 25 °C)

Рассчитанные параметры уравнений (7-10) (см. в Главе 3) моделей псевдопервого и псевдовторого порядков и соответствующие коэффициенты регрессии (R^2) приведены в таблицах 2.14-2.15.

Таблица 2.14 – Кинетические параметры адсорбции МО на сополимерах **P1-P4** (линейный метод)

Адсорбент	Модель псевдопервого порядка					Модель псевдовторого порядка			
	$q_{e, \text{exp}}$ (мг/г)	k_1 (1/мин)	$q_{e, \text{cal}}$ (мг/г)	R^2	S.D. (%)	k_2 (г/мг·мин)	$q_{e, \text{cal}}$ (мг/г)	R^2	S.D. (%)
P1	98.9	0.019	106.6	0.896	0.26	0.0002	98.2	0.997	0.05
P2	99.0	0.013	41.7	0.487	0.31	0.38	100.0	0.999	0.01
P3	95.7	0.008	52.7	0.846	0.08	0.0004	96.4	0.997	0.01
P4	96.1	0.015	159.0	0.824	0.02	0.0009	97.3	0.942	0.01

Таблица 2.15 – Кинетические параметры адсорбции МО на сополимерах **P1-P4** (нелинейный метод)

Адсорбент	Модель псевдопервого порядка					Модель псевдовторого порядка			
	$q_{e, \text{exp}}$ (мг/г)	k_1 (1/мин)	$q_{e, \text{cal}}$ (мг/г)	R^2	S.D. (%)	k_2 (г/мг·мин)	$q_{e, \text{cal}}$ (мг/г)	R^2	S.D. (%)
P1	98.9	0.021	95.7	0.915	3.90	0.0003	98.7	0.972	3.80
P2	99.0	0.121	97.5	0.875	2.90	0.003	99.4	0.975	2.60
P3	95.7	0.157	98.9	0.965	2.70	0.0004	95.0	0.978	3.90
P4	96.1	0.009	99.5	0.969	3.60	0.0006	96.2	0.975	4.10

Для модели псевдопервого порядка величины R^2 лежат в пределах 0.875-0.969, для модели псевдовторого порядка $R^2 = 0.972-0.979$. Теоретические значения равновесной адсорбции $q_{e, \text{cal}}$, рассчитанные по модели псевдовторого порядка, находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями $q_{e, \text{exp}}$, различие не превышало 0.3% (Таблица 2.15). Расхождение между экспериментальными значениями $q_{e, \text{exp}}$ и величиной $q_{e, \text{cal}}$, рассчитанной по модели псевдопервого порядка, доходило до 3.6%. Согласно полученным результатам, данные о кинетике адсорбции МО хорошо согласуются с моделью кинетики псевдовторого порядка, что подтверждается высокой степенью регрессии R^2 .

На рисунках 2.39-2.40 приведены изотермы адсорбции красителя МО сополимерами **P1-P4**. Линейные и нелинейные формы изотермы Ленгмюра

выражают минимальные отклонения между экспериментальными равновесными данными сорбции и теоретически вычисленными.

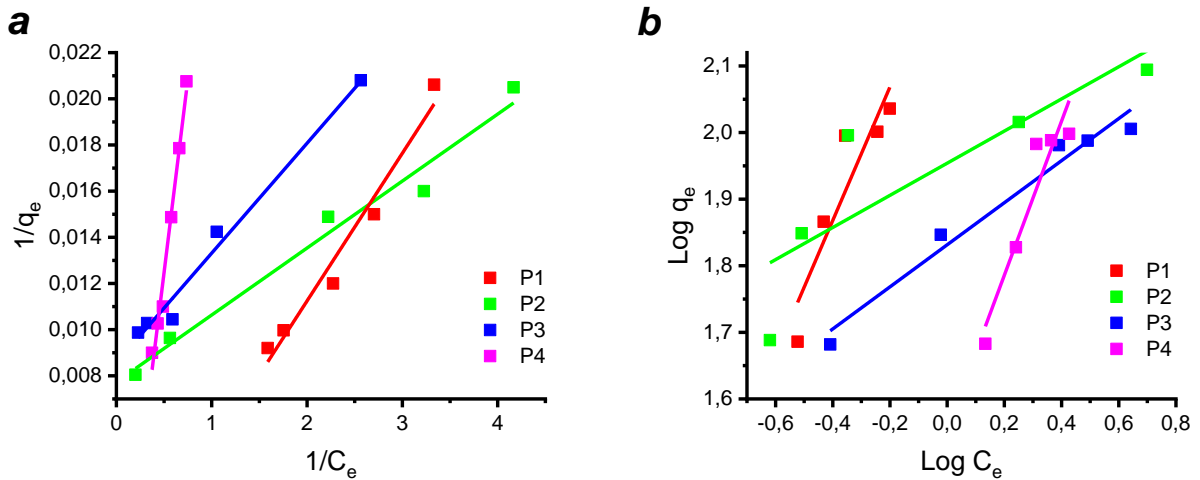


Рисунок 2.39 – Модели изотерм адсорбции (а) Ленгмюра и (б) Фрейндлиха с использованием линейного метода для сополимеров **P1-P4** (дозировка = 0.01 г, $C_{MO} = 20$ мг/л, рН 7 и 25 °С)

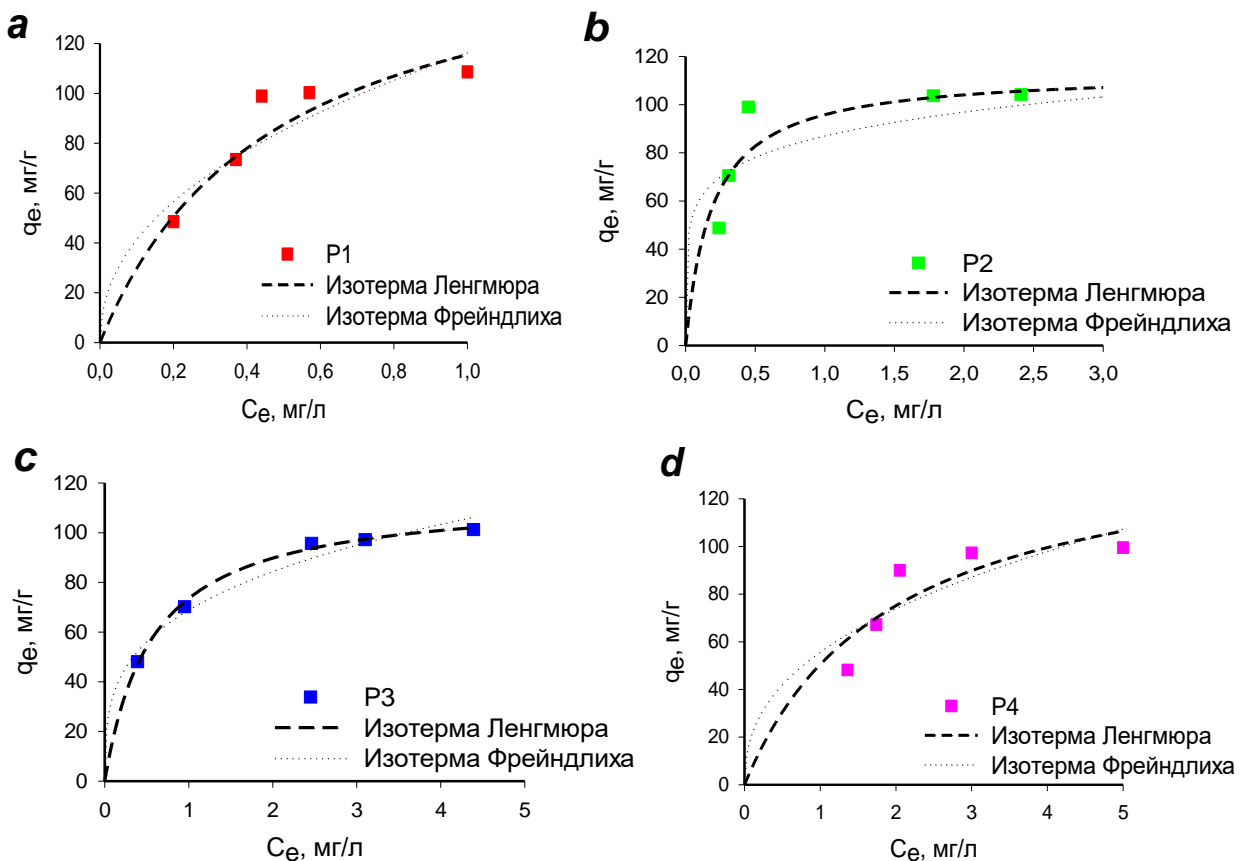


Рисунок 2.40 – Изотермы, полученные нелинейным методом сорбции МО на сополимерах: (а) **P1**, (б) **P2**, (с) **P3** и (d) **P4** (дозировка = 0.01 г, $C_{MO} = 20$ мг/л, рН 7 и 25 °С)

В таблицах 2.16-2.17 представлены параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Из сравнения данных таблиц видно, что для описания сорбции сополимеров **P1-P4** лучше всего подходит модель Ленгмюра, о чем свидетельствуют сравнительно высокие значения коэффициентов регрессии $R^2 = 0.989-0.999$.

Рассчитанные значения R_L по данным модели Ленгмюра для образцов **P1-P4** равны 0.02-0.22 (Таблицы 2.16-2.17). Более низкое значение R_L для **P1-P4**, указывает на то, что адсорбция МО на сополимерах благоприятна.

Таблица 2.16 – Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции МО на сополимерах **P1-P4** (линейный метод)

Адсорбент	Модель Ленгмюра					Модель Фрейндлиха			
	q_m (мг/г)	K_L (л/г)	R_L	R^2	S.D. (%)	K_F (л/мг)	n	R^2	S.D. (%)
P1	86.2	1.8	0.03-0.85	0.969	0.3	185.7	0.9	0.845	6.6
P2	94.3	3.6	0.01-0.04	0.978	0.1	89.9	4.1	0.707	2.6
P3	116.3	1.8	0.02-0.06	0.999	0.1	67.8	3.2	0.968	3.5
P4	70.2	0.4	0.13-0.30	0.980	0.2	35.9	0.9	0.896	2.8

Таблица 2.17 – Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции МО на сополимерах **P1-P4** (нелинейный метод)

Адсорбент	Модель Ленгмюра					Модель Фрейндлиха			
	q_m (мг/г)	K_L (л/г)	R_L	R^2	S.D. (%)	K_F (л/г)	n	R^2	S.D. (%)
P1	108.6	9.5	0.03-0.08	0.989	1.2	116.5	2.2	0.890	14.7
P2	113.8	5.3	0.02-0.05	0.989	1.6	87.2	6.4	0.875	16.3
P3	115.7	1.8	0.03-0.09	0.999	1.6	69.1	3.4	0.989	10.6
P4	147.3	0.5	0.08-0.22	0.978	1.9	55.9	2.5	0.956	12.6

Для всестороннего анализа процесса адсорбции МО на сополимерах **P1-P4** были проведены расчеты термодинамических параметров, позволяющие получить более полное представление о природе взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом.

Рисунок 2.41 наглядно демонстрирует линейную зависимость между $\ln K_d$ и $1/T$. Очевидно, что с повышением температуры значение константы равновесия (K_d) и адсорбционная емкость увеличивается.

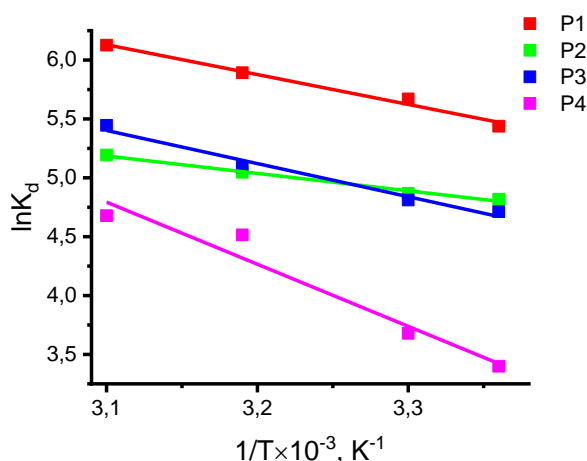


Рисунок 2.41 – Зависимость $\ln K_d$ от $1/T$ для адсорбции MO на сополимерах **P1-P4**

Термодинамические параметры приведены в таблице 2.18. Положительное значение ΔH° показывает, что адсорбция красителя MO является эндотермическим процессом. Кроме того, положительное значение ΔS° адсорбции указывает на увеличение беспорядка в системе при адсорбции красителя MO на адсорбентах **P1-P4**. Это может быть связано с увеличением степеней свободы адсорбированных молекул, десольватацией адсорбированных молекул красителя и/или адсорбента, а также другими процессами, приводящими к увеличению энтропии на границе раздела твердого тела и раствора. Полученные данные позволяют предполагать наличие сродства между красителем и адсорбентами. Отрицательное значение свободной энергии Гиббса указывает о самопроизвольности процесса адсорбции красителя MO на адсорбентах **P1-P4**. А уменьшение значений ΔG° с повышением температуры свидетельствует о том, что процессы удаления более благоприятны при высокой температуре. Известно, что изменение свободной энергии Гиббса при физической адсорбции составляет от -20 до 0 кДж/моль, а хемосорбция находится в диапазоне от -80 до -400 кДж/моль [162, 163]. Таким образом, в данной работе абсолютная величина изменения свободной энергии находится между физической адсорбцией и хемосорбцией. Это можно рассматривать как физическая адсорбция, усиленная химическим воздействием.

Таблица 2.18 – Термодинамические параметры адсорбции МО на сополимерах **P1-P4**

Адсорбент	ΔH° (кДж/моль)	ΔS° (Дж/моль К)	ΔG° (кДж/моль)			
			298 К	303 К	313К	323 К
P1	21.1	116.5	-34.7	-35.3	-36.4	-37.6
P2	12.4	81.5	-24.3	-24.7	-25.5	-26.3
P3	23.6	118.1	-35.2	-35.8	-37.0	-38.1
P4	43.7	175.2	-52.2	-53.1	-54.8	-56.6

На рисунке 2.42a-b представлены ИК-спектры сополимеров **P1-P4** до и после адсорбции МО. ИК-спектры **P1-P4** демонстрируют ряд характерных полос, типичных для ПАНИ. В частности, полоса при 1595 см^{-1} соответствует хиноидному циклу (Q), а полоса при 1489 см^{-1} – бензоидному циклу (B) в структуре ПАНИ [144]. Полоса, наблюдаемая при 1147 см^{-1} , связана с деформационными колебаниями связи $N=Q=N$ в ПАНИ [144]. Стоит отметить, что положение этой полосы смещается в область меньших волновых чисел после адсорбции МО, что свидетельствует о взаимодействии между аминогруппами сополимеров **P1-P4** и молекулами красителя.

Характерные пики, идентифицированные в спектре МО (Рисунок 2.42b), включают полосу при 1489 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям $N=N$ в азогруппе, полосу при 1140 см^{-1} , связанную с асимметричными валентными колебаниями $S=O$, а также полосы в диапазоне $1039\text{-}696 \text{ см}^{-1}$, соответствующие деформационным колебаниям $C-H$ [171]. Присутствие этих полос в ИК-спектрах сополимеров **P1-P4** после адсорбции подтверждает успешное внедрение молекул красителя МО в структуру адсорбента. Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают адсорбцию красителя МО на сополимерах **P1-P4**.

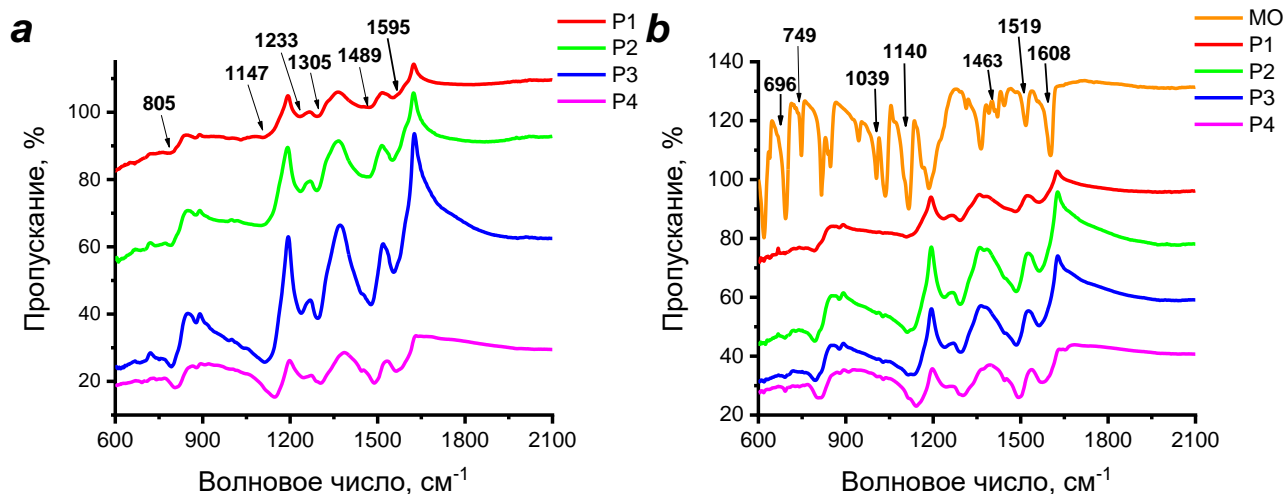


Рисунок 2.42 – ИК-спектры сополимеров **P1-P4** и **MO**: (а) до и (б) после адсорбции

Для оценки стабильности и возможности повторного использования сополимеров **P1-P4** были проведены циклы адсорбции-десорбции **MO**, включающие до пяти последовательных циклов (Рисунок 2.43). Адсорбция **MO** осуществлялась из раствора с концентрацией красителя 20.0 мг/л при дозировки сорбентов **P1-P4** 0.01 г/л и рН 7.0. После реакции адсорбции адсорбенты **P1-P4** отделяли и обрабатывали 1М раствором NaOH. После полной десорбции адсорбенты промывали 1М раствором HCl для активации вакантных участков и затем использовали для следующей реакции адсорбции. Из рисунка 2.43 видно, что сополимеры **P1-P3** остаются достаточно стабильными даже после 5-го цикла регенерации, в то время как у сополимера **P4** эффективность адсорбции снизилась до 30.3% на 5-ом цикле. Однако, емкость остается прежней с увеличением числа циклов десорбции. Таким образом, результаты исследования позволяют заключить, что сополимеры **P1-P4** представляют собой многоразовые адсорбенты, обладающие высокой стабильностью, что является важным преимуществом для практического применения.

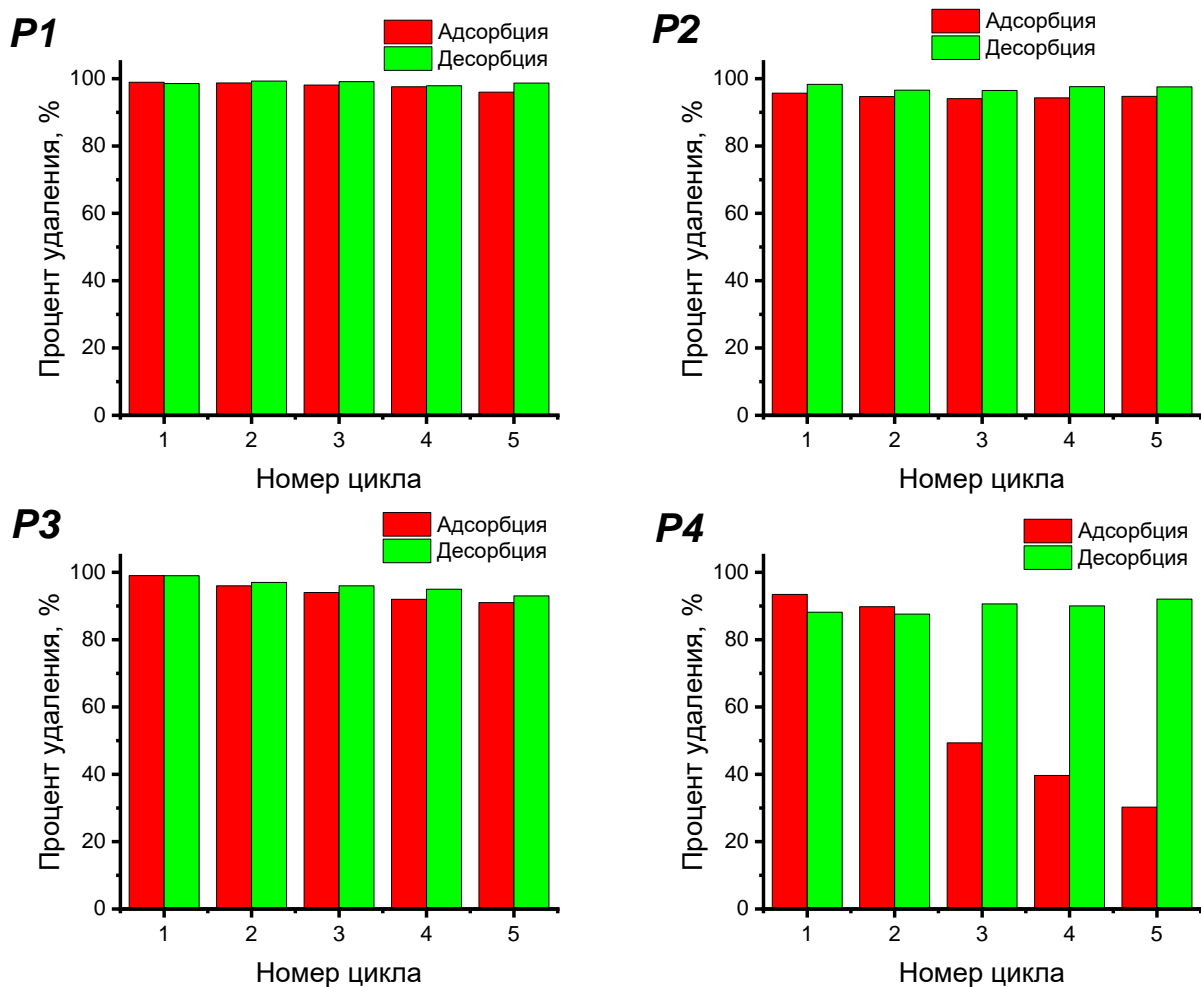


Рисунок 2.43 – Регенерация сополимеров **P1-P4** для удаления МО

Таким образом, установлено, что сополимеры **P1-P4** являются эффективными сорбентами для азокрасителя метилового оранжевого и позволяет удалять из раствора до 99.8% красителя. Полученные сополимеры **P1-P4** демонстрируют хорошую адсорбционную емкость 108.6-147.3 мг/г.

2.3.2 Изучение сенсорных свойств полученных соединений²

2.3.2.1 Сенсорные свойства производных полианилина

Значимость газовых датчиков растет в связи с экологическими требованиями, особенно для выявления опасных газов и контроля качества

² Выражаю признательность д.ф.-м.н., проф. Салихову Р.Б. (УУНиТ) за исследование сенсорных свойств полученных соединений

воздуха в промышленности, быту и медицине [172, 173]. Традиционные датчики на основе оксидов металлов дороги, энергозатратны, неселективны и требуют сложного обслуживания [174, 175]. Альтернативой являются сенсоры на основе сопряженных полимеров, обладающие высокой чувствительностью, быстрым откликом, гибкостью, низкой стоимостью, работающие при комнатной температуре и высокой стабильностью [173]. В связи с этим, настоящая работа посвящена изучению применимости новых материалов в качестве резистивных датчиков для определения влажности и обнаружения паров аммиака.

Для получения полимерных пленок применялось центрифугирование из растворов [176].

На рисунке 2.44а представлены результаты применения *N*-замещенных производных ПАНИ в качестве сенсорного материала для определения влажности. Обнаружено, что, несмотря на чувствительность к изменениям влажности, данные образцы демонстрируют крайне низкую электропроводность, сопоставимую с диэлектриками. Предполагается, что это обусловлено недостаточной степенью допирования, вызванной стерическими затруднениями. Среди исследованных материалов наибольший отклик на изменение влажности показал сенсор на основе полимера **PANI-4**, содержащего метоксигруппу в *орто*-положении. Помимо степени допирования, следует учитывать влияние макромолекулярной структуры на электропроводность данных производных. Ранее проведенный СЭМ-анализ выявил, что соединения **PANI-1** и **PANI-4** обладают глобулярной морфологией, в то время как **PANI-2** характеризуется неоднородной структурой.

С другой стороны, полимерные цепи внутри микроагрегированной полимерной пленки **PANI-2** были гораздо менее упорядочены и менее плотно упакованы вместе, что приводило к большому количеству структурных дефектов, которые, по-видимому, улучшают чувствительность к парам аммиака (Рисунок 2.44b).

Известно, что допирование ПАНИ с помощью HCl приводит к росту электропроводности. В результате реакции протонирования нейтральные

молекулы ПАНИ приобретают протоны, что приводит к образованию положительно заряженных локальных центров, расположенных на атомах азота, которые способствуют перемещению валентных электронов из одного такого центра в другой, вызывая прыжковую проводимость. Когда ПАНИ взаимодействует с аммиаком, молекулы аммиака поглощают протоны от ПАНИ, образуя энергетически выгодный аммоний (NH_4^+), что вызывает дедопирование ПАНИ [177].

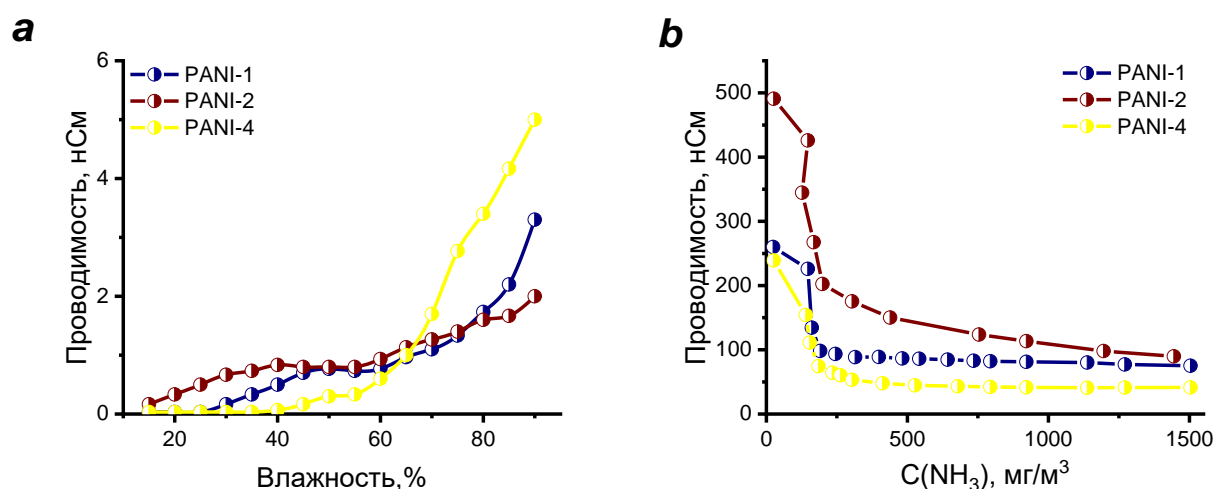


Рисунок 2.44 – Зависимости проводимости пленок **PANI-1**, **PANI-2**, **PANI-4** от (а) влажности воздуха и (б) от концентрации паров аммиака

Таким образом, варьирование заместителей в структуре полимеров привели к разной чувствительности сенсоров по отношению к влажности окружающей среды и концентрации аммиака. Наибольший отклик на изменение влажности было получено для датчика на основе **PANI-4**.

2.3.2.2 Сенсорные свойства сополимеров **P1-P9**

В процессе дальнейшего исследования сенсорных свойств были проанализированы сополимеры **P1-P9**. На предварительном этапе была выполнена характеристика проводящих свойств тонких пленок. Было установлено, что проводящие свойства проявляют только сополимеры **P1** и **P2**,

что определило их выбор в качестве объектов последующих исследований. Каждый образец тонких пленок был проверен на наличие сенсорных свойств к парам аммиака. Полученные результаты для образцов **P1** и **P2** приведены на рисунке 2.45a-b. Как видно из полученных измерений, производные ПАНИ реагируют на наличие NH_3 в окружающей атмосфере падением проводимости, однако стоит отметить, что на данное падение также влияет деградация полимера из-за процесса окисления. Разброс данных обусловлен погрешностью эталонного датчика аммиака, а также повышающейся влажностью атмосферы из-за использования 10%-ного водного раствора аммиака. В конечном счете, проводимость производных ПАНИ доходила до определенного порога, после чего оставалась неизменной. Дальнейшее уменьшение концентрации аммиака в среде сопровождалось повышением проводимости образцов, однако данный эффект был временным и далее наблюдалось падение проводимости из-за деградации пленок. Проводимость пленок ПАНИ в среднем наблюдается в течение 24 ч после чего свойства проводимости исчезают.

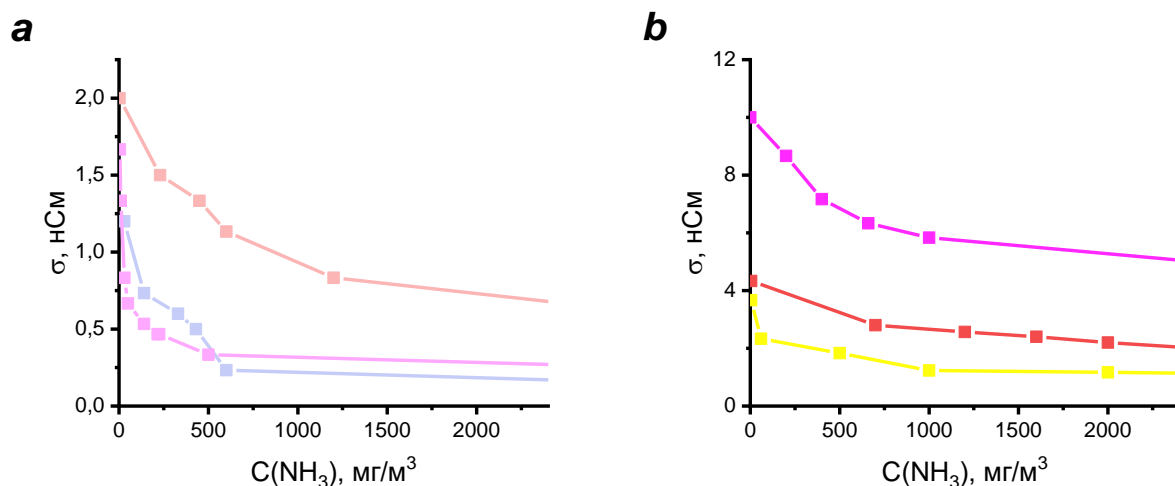


Рисунок 2.45 – Зависимости проводимости пленок (a) **P1** и (b) **P2** от концентрации паров NH_3

В работе также исследована зависимость электропроводности сополимеров от относительной влажности воздуха (Рисунок 2.46). Сополимер **P1** показал наиболее высокую проводимость пленки во влажном воздухе. Предположительно, увеличение электропроводности полимерной пленки с ростом влажности

окружающей среды обусловлено повышением подвижности допирующего иона, который слабо связан с полимерной цепью Ван-дер-Ваальсовыми силами [178]. С увеличением влажности среды полимерная пленка поглощает влагу, что приводит к набуханию полимера и последующему разворачиванию компактной спиральной формы полимерной цепи. Формирование более выровненной структуры сополимера облегчает процесс переноса заряда вдоль цепи полимера.

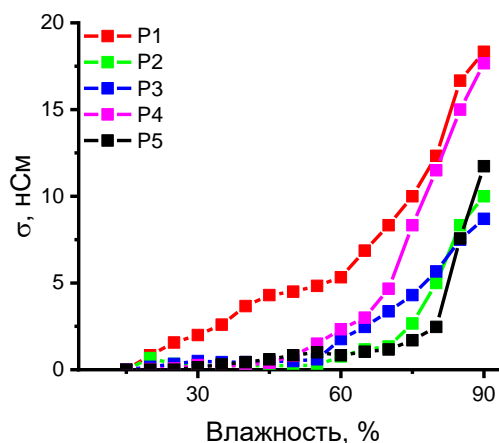


Рисунок 2.46 – Зависимости проводимости пленок **P1-P5** от относительной влажности воздуха

Таким образом, растворимость сополимеров позволила сформировать однородные тонкие пленки и использовать их в качестве активного слоя в датчиках газов резистивного типа. Установлено, что электропроводность пленок сополимеров демонстрирует зависимость от содержания анилина в их структуре.

2.3.3 Антибактериальная активность производных полианилина **PANI-1-PANI-5** и полииндола **PIn-1-PIn-5**³

Микроорганизмы, неотъемлемые компоненты биосферы, оказывают как положительное, так и отрицательное влияние на жизнь человека. К негативным аспектам относится микробиологическая порча материалов, продуктов и развитие

³ Выражаю признательность к.т.н. Василовой Л.Я. (УГНТУ) за ценную помощь в исследовании антибактериальной активности синтезированных производных полианилина и полииндола.

инфекционных заболеваний [179, 180]. Колонизация поверхностей, биоразложение конструкций и патогенное воздействие представляют собой серьезные проблемы, требующие внимания [181]. Одним из путей решения данной проблемы является создание антибактериальных поверхностей из полимерных материалов, обеспечивающих повышение чувствительности микроорганизмов к их действию. Среди них электропроводящий ПАНИ выделяется благодаря уникальным свойствам, доступности и широкому спектру применения [139, 176, 182]. Несмотря на эффективность композитов ПАНИ с тяжелыми металлами в качестве антибактериальных агентов, существуют экологические и экономические ограничения. Перспективным подходом является введение функциональных групп в структуру ПАНИ, а также использование химической модификации, позволяющая создавать эффективные и безопасные антибактериальные материалы.

Оценку антибактериальной активности исследуемых соединений проводили *in vitro* диско-диффузионным методом [183, 184]. В качестве тест-культур использовали грамположительные (*Bacillus subtilis*) и грамотрицательные (*Pseudomonas aureofaciens*) бактерии. Чашки Петри с ГРМ-агаром засеивали по методу «сплошного газона» 100 мкл суспензии суточной культуры микроорганизмов в физиологическом растворе в концентрации, эквивалентной стандарту мутности 0.5 по МакФарланду (содержание микроорганизмов 1.5×10^8 КОЕ/мл). На поверхность среды, засеянную микроорганизмами, проводили аппликацию таблетированной формы образца полимера диаметром 9 мм (0.1 г) с помощью пинцета. После аппликации образцов чашки Петри помещали в термостат и инкубировали при температуре 37 ± 1 °C в течение 24 ч. По окончании инкубации измеряли диаметр зоны подавления роста микроорганизмов с учетом диаметра самого диска с точностью до 1 мм.

Результаты проведенных испытаний представлены на рисунке 2.47 и в таблице 2.19. Как видно из рисунка 2.47, синтезированные полимеры проявили различную антибактериальную активность в отношении бактериальных культур.

Было показано, что *B. subtilis* и *Ps. aureofaciens* обладают чувствительностью к исходному полимеру **PANI-1**. Зоны подавления роста составляют 35.7 и 26.7 мм для *B. subtilis* и *Ps. aureofaciens*, соответственно (Таблица 2.19).

Введение метильной группы в *орто*- или *мета*-положение бензольного кольца полимера (**PANI-2-PANI-3**) снижало биоцидный эффект, особенно в отношении грамположительного микроорганизма *B. subtilis* до 18.3 и 17.3 мм соответственно (Таблица 2.19). Присутствие метоксигруппы в структуре полимера приводит к усилению антибактериальной активности полианилиновых полимеров (**PANI-4-PANI-5**) в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий (Рисунок 2.47).

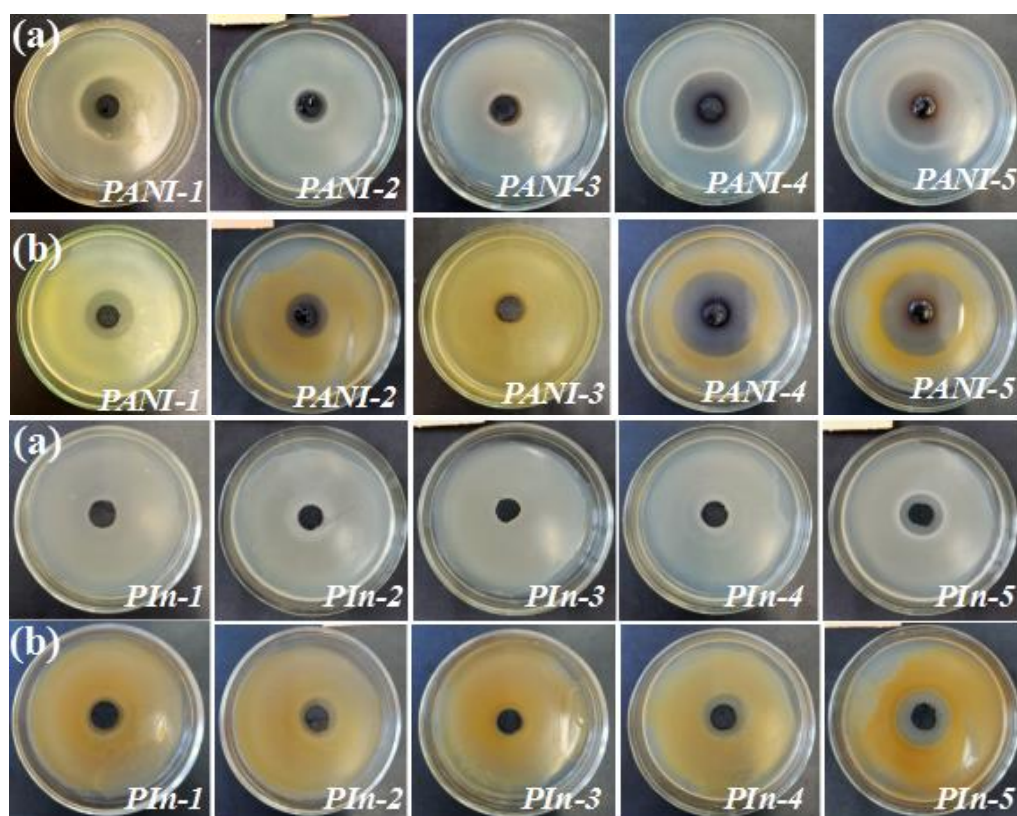


Рисунок 2.47 – Антибактериальная активность **PANI-1-PANI-5** и **PIn-1-PIn-5** в отношении двух штаммов: (a) *B. subtilis* и (b) *Ps. aureofaciens*

Зоны подавления роста составляют для полимера **PANI-4** 43.3 ± 0.6 мм для *B. subtilis* и 50.3 ± 0.6 мм для *Ps. Aureofaciens*. Для полимера **PANI-5** 41.3 ± 0.6 мм для *B. subtilis* и 49.3 ± 0.6 мм для *Ps. Aureofaciens* (Таблица 2.19).

Продукты модификации *N*-замещенных ПАНИ, полииндолы (**PIn-1-PIn-5**), также проявляют антибактериальную активность в отношении тест-культур микроорганизмов (Рисунок 2.47). Установлено, что полииндол **PIn-1** и его метильные производные **PIn-2-PIn-3** подавляют рост только грамотрицательных бактерий, в то время как метоксипроизводные **PIn-4-PIn-5** – как грамотрицательных, так и грамположительных бактерий.

Введение метоксигруппы в бензольное кольцо полииндола приводит к значительному увеличению антибактериальных свойств. Зоны подавления роста составляют для полимера **PIn-4** 15.3 мм для *B. subtilis* и 22.0 мм для *Ps. aureofaciens*, для полимера **PIn-5** – 23.3 мм для *B. subtilis* и 30.7 мм для *Ps. aureofaciens* (Таблица 2.19).

Таблица 2.19 – Зона ингибирования полимерами **PANI-1-PANI-5** и **PIn-1-PIn-5** грамположительных и грамотрицательных бактерий

Полимер	Зона ингибирования (мм)	
	<i>B. subtilis</i>	<i>Ps. aureofaciens</i>
PANI-1	35.7±1.5	26.7±1.5
PANI-2	18.3±0.6	25.0±1.0
PANI-3	17.3±0.6	20.7±2.1
PANI-4	43.3±0.6	50.3±0.6
PANI-5	41.3±0.6	49.3±0.6
PIn-1	-	19.6±0.6
PIn-2	-	21.6±1.1
PIn-3	-	16.3±0.6
PIn-4	15.3±1.1	22.0±1.0
PIn-5	23.3±1.5	30.7±0.6

Различия антибактериальной активности исследуемых полимеров могут быть объяснены различиями в строении клеточной стенки грамположительных и

грамотрицательных микроорганизмов и типом мономера, которые влияют на его взаимодействие с бактериальной клеточной стенкой.

Таким образом, в наших исследованиях по оценке антибактериальной активности синтезированных полимеров установлено, что все образцы обладают биоцидным действием в отношении тест-культур микроорганизмов. Производные полианилинов оказались более эффективными антибактериальными соединениями как в отношении грамположительных, так и грамотрицательных микроорганизмов, чем производные полииндола. Обнаружено, что введение метильной группы в *орто*- и *мета*-положение бензольного кольца полианилинов и полииндолов не приводит к увеличению антибактериальной активности, а в большинстве случаев, наоборот, к их снижению, тогда как введение метоксильной группы вызывает значительное усиление антибактериальных свойств функционально замещенных полимеров. Также выявлено, что все исследуемые полимеры оказывают большее бактерицидное действие на грамотрицательные бактерии, чем на грамположительные.

Глава 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker AVANCE-500 (500 и 125 МГц соответственно) в CDCl_3 , DMCO-d_6 или ацетон- d_6 , химические сдвиги приведены в δ -шкале относительно внутреннего стандарта SiMe_4 . Отнесение сигналов ^1H и ^{13}C выполнено с помощью комбинации двумерных экспериментов $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY, NOESY, $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC и HMBC.

ГЖХ выполняли на приборах «Chrom-5» [длина колонки 1.2 м, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-DMCS (0.16-0.20 мм), рабочая температура 50-300 °C], «Chrom-41» [длина колонки 2.4 м, неподвижная фаза – PEG-6000, рабочая температура 50-200 °C], «Shimadzu GC-2014» [на HP-Innowax (30m × 0.25mm × 0.25 μm) (Agilent Technologies, США, температурный режим 50-240 °C), [на DB-5 MS (30m × 0.25mm × 0.25 μm) (Agilent Technologies, США, температурный режим 80-280 °C)], газ-носитель – гелий.

Элементный анализ выполняли на автоматическом CHNS-анализаторе «Euro-EA 3000». Масс-спектры высокого разрешения были получены с использованием спектрометра Bruker maXis Impact HD или Thermo Finnigan MAT 95 XP при температуре источника ионов 200 °C и энергии ионизирующих электронов 70 эВ. ИК спектры получены на спектрофотометре «IR Prestige-21 Shimadzu» в пленке или в таблетках KBr.

УФ спектры зарегистрированы на приборе S11ab u-Violet DB в растворе ДМСО при 298 К, диапазон длин волн от 190 до 1100 нм (ширина щели 2.0 нм, быстрая скорость), используя кварцевые кюветы толщиной 1 см.

Исследование микроструктуры наночастиц проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMN, оборудованного детектором рассеянных электронов и обратно рассеянных электронов. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 10 кВ и вакууме порядка 10^{-3} Па. Термогравиметрический анализ проводили на приборе 142 Netzsch STA 449 F3 Jupiter в атмосфере азота (250 мл/мин). Чувствительность

прибора составляет 0.001 мг. Образец массой 10 мг нагревали в диапазоне от 25 °С до 1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин.

Изотермы адсорбции-десорбции азота были измерены при 77 К на приборе Quantachrome NOVAtouch. Перед проведением измерений образцы подвергались вакуумной сушке при температуре 50-60 °С в течение 2 ч. Распределение частиц по размерам в порошкообразных образцах определялось с использованием лазерного анализатора частиц Fritsch Analysette 22 MicroTec plus. pH определяли с помощью цифрового комбинированного pH-метра HI 1295 Amplified electrode фирмы Piccolo plus.

Электрохимические характеристики исследуемых образцов были изучены методом циклической вольтамперометрии с применением потенциостата/гальваностата Р-40Х в 0.2 М водном растворе серной кислоты. Измерения проводились в стандартной трехэлектродной ячейке, где в качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод, а в качестве противоэлектрода – платиновая проволока. Рабочим электродом служили стеклянные пластины, покрытые оксидом индия и олова (ИТО), на которые полимерные пленки наносились методом центрифугирования из 0.1 М раствора в диметилформамиде при скорости вращения 800 об/мин с помощью центрифуги «SPIN-1200Т».

Средневесовая молекулярная масса определялась методом гель-проникающей хроматографии с использованием многодетекторной системы AGILENT 1260 Infinity II. Разделение осуществлялось на колонке PLGel 10 мкм MIXED-D (300 × 7.5 мм). Объем пробы составлял 100 мкл. Детектирование проводилось с помощью дифференциального рефрактометра WATERS 2414. Элюирование проводилось раствором тетрагидрофурана со скоростью потока 1.0 мл/мин при температуре 298 К. Калибровка системы была выполнена с использованием полистирольных стандартов с узким молекулярно-массовым распределением.

Растворители подвергали очистке и осушке по стандартным методикам.

Синтез 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина проводился согласно известной методике [185, 186], остальные соединения коммерчески доступны.

Адсорбцию метиленового оранжевого (МО) и метиленового синего (МС) изучали в статических условиях, варьируя следующие параметры: дозировку адсорбента (0.01-0.1 г), начальную концентрацию красителя (10-30 мг/л), рН среды (2-10) и время контакта (15-720 мин). Во всех экспериментах использовался объем раствора красителя 50 мл. Исследования проводились при комнатной температуре, а корректировка рН осуществлялась путем добавления микродобавок 0.1 М растворов HCl или NaOH.

Концентрации МО и МС в исходных и равновесных растворах определялись методом УФ-видимой спектрофотометрии с использованием двухлучевого спектрофотометра Sllab u-Violet DB. Измерение поглощения проводилось при длинах волн 464 нм (для МО) и 664 нм (для МС). Для обеспечения высокой точности и надежности результатов каждый эксперимент повторялся трижды.

Процент удаления красителя (R%) и адсорбционная емкость (q_e) адсорбента определялись с использованием следующих уравнений (4-5):

$$\%R = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} 100 \quad (4)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (5)$$

где C_t – концентрация красителя в момент времени t (мг/л), C_o и C_e – начальная и равновесная концентрация красителя в растворе соответственно (мг/л), V – объем раствора красителя (л), m – масса использованного адсорбента (г).

Достоверность моделей определялась путем расчета стандартного отклонения (S.D., %) с использованием уравнения (6) [159, 187]:

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum [q_{exp} - q_{cal}]^2 / q_{exp}^2}{n - 1}} \times 100\% \quad (6)$$

где индексы e_{xp} и cal обозначают экспериментальные и расчетные значения соответственно, n – представляет собой общее количество точек данных, использованных в анализе.

Возможность многократного использования сорбентов изучалась в последовательных циклах адсорбции-десорбции. Каждый цикл включал добавление 50 мл раствора анионного красителя (МО) ($C_0 = 30$ мг/л, $pH = 7$, $t = 300$ мин) или раствора катионного красителя (МС) ($C_0 = 30$ мг/л, $pH = 12$, $t = 720$ мин) в колбу с адсорбентом. После завершения процесса адсорбции адсорбент, насыщенный красителем, тщательно промывали деионизированной водой. Десорбцию красителя с полимера проводили с использованием различных элюентов: 1 М HCl и 1 М NaOH. После десорбции отработанный адсорбент отделяли фильтрованием, высушивали в вакуумном шкафу при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч и использовали для следующего цикла адсорбции. Данная процедура повторялась пять раз.

Определение точки нулевого заряда (pH_{ZPC}) позволяет установить pH , при котором поверхность адсорбента обладает нейтральным зарядом. Для определения pH_{ZPC} , навеску адсорбента (0.1 г) помещали в ряд стаканов, содержащих 20 мл раствора 0.1 М NaCl. Начальное значение pH растворов (в диапазоне от 1 до 12) устанавливали добавлением растворов 0.1 М HCl или NaOH. Далее, для достижения равновесия, суспензии перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. После перемешивания отбирали пробы и измеряли pH каждого раствора. На основе полученных данных строили график зависимости изменения pH (ΔpH) от начального pH (pH_i).

Изучение кинетики адсорбции позволяет установить скорость поглощения сорбата на границе раздела твердой и жидкой фаз. Данный анализ дает возможность определить время, необходимое для полного удаления загрязнителя из водной среды, скорость достижения адсорбционного равновесия, максимальную емкость сорбента, а также раскрыть механизм взаимодействия адсорбата с активными центрами на поверхности адсорбента.

Для описания кинетики адсорбции красителя из водных растворов были применены модели псевдопервого и псевдвторого порядка. Модель псевдопервого порядка предполагает адсорбцию одной молекулы красителя на одном адсорбционном центре в гетерогенной системе «твердое тело – жидкость» [161]. В свою очередь, модель псевдвторого порядка предполагает, что одна молекула красителя занимает два активных центра на поверхности адсорбента [161]. Для всестороннего анализа процесса адсорбции параметры моделей рассчитывались как линейным, так и нелинейным методами.

Линейные формы уравнений кинетики псевдопервого и псевдвторого порядка представлены ниже (уравнения 7 и 8 соответственно) [188]:

$$\text{Модель псевдопервого порядка: } \log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\text{Модель псевдвторого порядка: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (8)$$

Нелинейные формы уравнений кинетики псевдопервого и псевдвторого порядка представлены ниже (уравнения 9 и 10 соответственно) [188]:

$$\text{Модель псевдопервого порядка: } q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

$$\text{Модель псевдвторого порядка: } q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (10)$$

где q_e (мг/г) и q_t (мг/г) – количество красителя, адсорбированное при равновесии и в момент времени t (мин), соответственно, k_1 – константа псевдопервого порядка (1/ мин), k_2 – константа псевдвторого порядка (г/ мг мин).

Для определения закономерностей и механизма адсорбции были проанализированы изотермы адсорбции с использованием широко известных моделей Ленгмюра и Фрейндлиха.

Модель Ленгмюра предполагает образование мономолекулярного слоя адсорбата на поверхности сорбента, при этом все активные центры обладают одинаковой энергией и энтальпией [188].

Изотерма Ленгмюра (уравнение 11) и ее линейная форма (уравнение 12) описываются следующим образом:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m K_L} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (12)$$

где K_L – константа Ленгмюра (л/г), q_m – максимальная адсорбционная емкость (мг/г).

Важной характеристикой, позволяющей определить тип изотермы и природу адсорбционного процесса, является безразмерная константа разделения (R_L). В зависимости от значения R_L , характер адсорбции может быть классифицирован как благоприятный ($0 < R_L < 1$), неблагоприятный ($R_L > 1$) или линейный ($R_L = 1$). Безразмерная константа разделения рассчитывается по следующему уравнению (13):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (13)$$

Для описания процессов адсорбции, протекающих на гетерогенных поверхностях, используется модель Фрейндлиха. Согласно этой модели, адсорбционные центры характеризуются различной энергией, вследствие чего первичное заполнение происходит на активных центрах с максимальной энергией взаимодействия [188].

Модель изотермы Фрейндлиха (уравнение 14) и ее линейная форма (уравнение 15) выражаются следующими уравнениями:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (14)$$

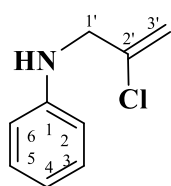
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (15)$$

где K_F – константа Фрейндлиха (л/мг), n – показатель степени, отражающий интенсивность адсорбции или степень гетерогенности поверхности.

Общая методика получения соединений 7-11. Получения *N*-аллилхлоранилинов проводили по известной методике [189]. Смесь производных анилина **1-5** (5.0 г, 0.05 моль) и 2,3-дихлорпроп-1-ена (**6**) (9.1 г, 0.08 моль) в триэтилаmine кипятили при 80 °С до полного исчезновения исходных соединений

(контроль методом ГЖХ). По завершении реакции растворитель отгоняли при пониженном давлении. Полученный остаток разбавляли водой и экстрагировали этилацетатом (3×30.0 мл). Объединенные органические экстракты сушили безводным MgSO₄, после чего растворитель отгоняли в вакууме. Продукты были очищены колоночной хроматографией, элюируя смесью петролейный эфир – этилацетат (10:1).

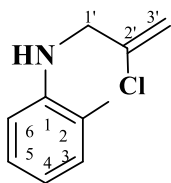
***N*-(2-Хлорпроп-2-ен-1-ил)анилин (7)**. Выход 7.2 г (80%), светло-желтое



масло. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃, δ, м.д., *J*/Гц): 3.95 (2H, с, H-1^A, H-1^B), 5.34 (1H, с, H-3^B), 5.44 (1H, с, H-3^A), 6.65 (2H, д, ³*J* = 7.5, H-2, H-6), 6.78 (1H, т, ³*J* = 7.5, H-4), 7.21 (2H, т, ³*J* = 7.5, H-3, H-5).

Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 50.26 (C-1'), 112.63 (C-3'), 113.15 (C-2, C-6), 118.37 (C-4), 129.31 (C-3, C-5), 139.15 (C-2'), 146.66 (C-1). Масс-спектр, *m/z*: 167.5 [M]⁺. Найдено (%): С, 64.42; Н, 5.97; N, 8.32; Cl, 21.19. C₉H₁₀NCl. Вычислено (%): С, 64.48; Н, 6.01; N, 8.36; Cl, 21.15.

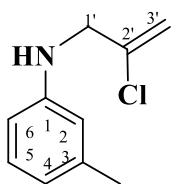
***N*-(2-Хлорпроп-2-ен-1-ил)-2-метиланилин (8)**. Выход 8.3 г



(85%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃, δ, м.д., *J*/Гц): 2.47 (3H, с, CH₃), 4.22 (2H, с, H-1^A, H-1^B), 5.63 (1H, с, H-3^B), 5.68 (1H, с, H-3^A), 6.88 (1H, д, ³*J* = 7.8, H-6), 7.06 (1H, д.д., ³*J* = 7.8, 7.3, H-4), 7.40 (1H, д, ³*J* = 7.2, H-3), 7.47 (1H, т, ³*J* = 7.8, H-5).

Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 17.68 (CH₃), 50.33 (C-1'), 110.52 (C-6), 112.55 (C-3'), 118.12 (C-4), 122.24 (C-2), 127.50 (C-5), 130.61 (C-3), 139.70 (C-2'), 145.09 (C-1). Масс-спектр, *m/z*: 181.5 [M]⁺. Найдено (%): С, 66.11; Н, 6.62; N, 7.71; Cl, 19.56. C₁₀H₁₂NCl. Вычислено (%): С, 64.15; Н, 6.58; N, 7.75; Cl, 19.59.

***N*-(2-Хлорпроп-2-ен-1-ил)-3-метиланилин (9)**. Выход 7.1 г

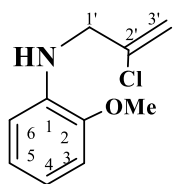


(83%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃, δ, м.д., *J*/Гц): 2.47 (3H, с, CH₃), 4.22 (2H, с, H-1^A, H-1^B), 5.63 (1H, с, H-3^B), 5.68 (1H, с, H-3^A), 6.88 (1H, д, ³*J* = 7.8, H-6), 7.06 (1H, д.д., ³*J* = 7.8, 7.3, H-4), 7.40 (1H, д, ³*J* = 7.2, H-3), 7.47 (1H, т, ³*J* = 7.8, H-5).

Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 17.68 (CH₃), 50.33 (C-1'), 110.52 (C-6), 112.55 (C-3'), 118.12 (C-4), 122.24 (C-2), 127.50 (C-5), 130.61 (C-3), 139.70 (C-2'), 145.09 (C-1). Масс-

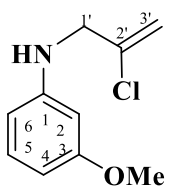
спектр, m/z : 181.5 $[M]^+$. Найдено (%): С, 66.11; Н, 6.62; N, 7.71; Cl, 19.56. $C_{10}H_{12}NCl$. Вычислено (%): С, 64.15; Н, 6.58; N, 7.75; Cl, 19.59.

***N*-(2-Хлорпроп-2-ен-1-ил)-2-метоксианилин (10)**. Выход 7.0 г (88%),



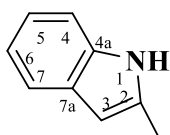
светло-желтое масло. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 3.94 (3H, с, OMe), 4.04 (2H, с, H-1^A, H-1^B), 5.41 (1H, с, H-3^B), 5.51 (1H, с, H-3^A), 6.68 (1H, д.д., $^3J = 7.8$, $^4J = 1.0$, H-6), 6.83 (1H, д.т., $^3J = 7.8$, $^4J = 1.0$, H-4), 6.90 (1H, д.д., $^3J = 7.8$, $^4J = 1.0$, H-3), 6.97 (1H, д.т., $^3J = 7.8$, $^4J = 1.0$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 49.96 (C-1'), 55.55 (OMe), 109.73 (C-3), 110.32 (C-6), 112.17 (C-3'), 117.43 (C-4), 121.34 (C-5), 136.85 (C-2'), 139.39 (C-1), 146.83 (C-2). Масс-спектр, m/z : 197.5 $[M]^+$. Найдено (%): С, 60.75; Н, 6.10; N, 7.08; Cl, 17.97; O, 8.10. $C_{10}H_{12}NClO$. Вычислено (%): С, 60.71; Н, 6.14; N, 7.04; Cl, 17.94; O, 8.15.

***N*-(2-Хлорпроп-2-ен-1-ил)-3-метоксианилин (11)**. Выход 6.8 г



(86%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 3.94 (3H, с, OMe), 4.04 (2H, с, H-1^A, H-1^B), 5.41 (1H, с, H-3^B), 5.51 (1H, с, H-3^A), 6.68 (1H, д.д., $^3J = 7.8$, $^4J = 1.0$, H-6), 6.83 (1H, д.т., $^3J = 7.8$, $^4J = 1.0$, H-4), 6.90 (1H, д.д., $^3J = 7.8$, $^4J = 1.0$, H-3), 6.97 (1H, д.т., $^3J = 7.8$, $^4J = 1.0$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 49.96 (C-1'), 55.55 (OMe), 109.73 (C-3), 110.32 (C-6), 112.17 (C-3'), 117.43 (C-4), 121.34 (C-5), 136.85 (C-2'), 139.39 (C-1), 146.83 (C-2). Масс-спектр, m/z : 197.5 $[M]^+$. Найдено (%): С, 60.75; Н, 6.10; N, 7.08; Cl, 17.97; O, 8.10. $C_{10}H_{12}NClO$. Вычислено (%): С, 60.71; Н, 6.14; N, 7.04; Cl, 17.94; O, 8.15.

2-Метил-1*H*-индол (12). Соединение **7** (1.0 г, 0.006 моль) в ПФК (6.5 г

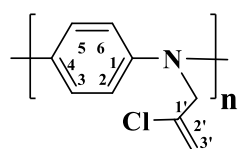


H_3PO_4 и 3.5 г P_2O_5) выдерживали 6-7 ч на масляной бане при 140-150 °С (контроль по ТСХ). Реакционную массу медленно охлаждали и выливали на лед и нейтрализовали раствором карбоната калия. Образовавшийся твердый продукт реакции экстрагировали $CHCl_3$ (2×10 мл), экстракт сушили над безводным $MgSO_4$ и упаривали при пониженном давлении. Полученный сырой продукт делили на силикагеле, элюируя смесью петролейный эфир – этилацетат (9:1). Выход 0.7 г (88%), белый кристаллический порошок. $T_{пл}$.

47-48 °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.43 (3H, с, CH_3), 6.30 (1H, с, Н-3), 7.23-7.17 (2H, м, Н-5, Н-6), 7.29 (1H, д, $^3J = 7.5$, Н-7), 7.62 (1H, д, $^3J = 7.5$, Н-4). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 13.69 (CH_3), 100.34 (С-3), 110.47 (С-7), 119.73 (С-4, С-6), 121.01 (С-5), 129.14 (С-4а), 135.28 (С-2), 136.17 (С-7а). Масс-спектр, m/z : 131.0 $[\text{M}]^+$. Найдено (%): С, 82.40; Н, 6.81; N, 10.56. $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$. Вычислено (%): С, 82.44; Н, 6.87; N, 10.69.

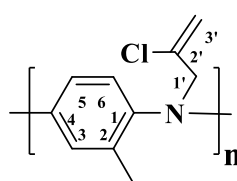
Общая методика получения соединений PANI-1-PANI-5. Производное анилина (**7-11**) (1.0 г, 0.006 моль) растворяли в 50 мл 1.0 М раствора соляной кислоты и перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем добавляли раствор персульфата аммония (2.1 г, 0.009 моль) в 50 мл 1.0 М HCl . Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Для удаления побочных продуктов, таких как сульфат аммония, серная кислота и небольшие количества олигомеров модифицированного анилина, осадок многократно промывали последовательно 1.0 М HCl и этанолом. Полученные фильтраты высушивали в вакууме при температуре 50-60 °С.

Поли[*N*-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)анилин] (PANI-1). Выход



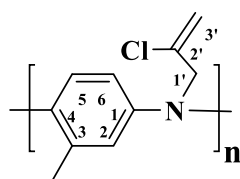
1.40 г (50%), черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, ацетон- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.59-4.62 (Н-1'), 5.20-5.71 (м, Н-3'), 6.56-7.55 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ацетон- d_6 , δ , м.д.): 48.87-58.70 (С-1'), 112.13-130.11 (С-2, С-3, С-5, С-6, С-3'), 137.14-139.47 (С-2'), 145.96-147.96 (С-1, С-4). Найдено (%): С, 57.78; Н, 3.97; N, 7.12; Cl, 20.15. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_8$. Вычислено (%): С, 58.93; Н, 4.37; N, 7.64; Cl, 29.06.

Поли[*N*-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)-2-метиланилин] (PANI-2). Выход 1.45 г



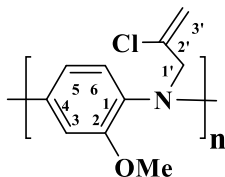
(53%), черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.03-2.27 (Me), 3.81-3.96 (Н-1'), 5.26-5.47 (м, Н-3'), 6.40-7.24 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д.): 16.25-19.31 (Me), 49.31-52.45 (С-1'), 111.34-131.48 (С-2, С-3, С-5, С-6, С-3'), 139.28-150.67 (С-1, С-4, С-2'). Найдено (%): С, 59.28; Н, 4.90; N, 6.10; Cl, 21.80. $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Cl}_8$. Вычислено (%): С, 60.84; Н, 5.07; N, 7.09; Cl, 27.00.

Поли[N-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)-3-метиланилин] (PANI-3). Выход 1.42 г



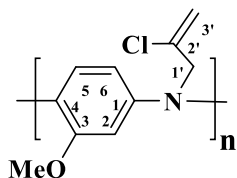
(54%), черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.03-2.27 (Me), 3.81-3.96 (H-1'), 5.26-5.47 (м, H-3'), 6.40-7.24 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д.): 16.25-19.31 (Me), 49.31-52.45 (C-1'), 111.34-131.48 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-3'), 139.28-150.67 (C-1, C-4, C-2'). Найдено (%): C, 59.28; H, 4.90; N, 6.10; Cl, 21.80. $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Cl}_8$. Вычислено (%): C, 60.84; H, 5.07; N, 7.09; Cl, 27.00.

Поли[N-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)-2-метоксианилин] (PANI-4). Выход 1.44 г



(55%), черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.45-4.07 (H-1', OMe), 5.19-5.51 (м, H-3'), 6.42-7.25 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д.): 48.44-50.57 (C-1'), 55.68-55.17 (OMe), 102.07-123.70 (C-3, C-5, C-6, C-3'), 135.97-148.65 (C-1, C-2, C-4, C-2'). Найдено (%): C, 58.37; H, 4.21; N, 6.18; Cl, 20.27; O, 1.95. $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{O}$. Вычислено (%): C, 59.63; H, 4.97; N, 6.96; Cl, 26.40; O, 1.98.

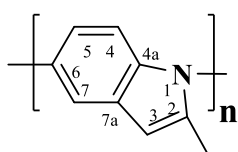
Поли[N-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)-2-метоксианилин]



(PANI-5). Выход 1.44 г (55%), черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.45-4.07 (H-1', OCH_3), 5.19-5.51 (м, H-3'), 6.42-7.25 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д.): 48.44-50.57 (C-1'), 55.68-55.17 (OCH_3), 102.07-123.70 (C-3, C-5, C-6, C-3'), 135.97-148.65 (C-1, C-2, C-4, C-2'). Найдено (%): C, 58.37; H, 4.21; N, 6.18; Cl, 20.27; O, 1.95. $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{O}$. Вычислено (%): C, 59.63; H, 4.97; N, 6.96; Cl, 26.40; O, 1.98.

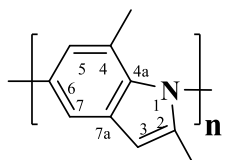
Общая методика получения соединений PIn-1-PIn-5. К 10 г полифосфорной кислоты (6.5 г H_3PO_4 и 3.5 г P_2O_5) при интенсивном перемешивании добавляли соответствующий полимер PANI-1-PANI-5 (1.0 г). Полученную смесь перемешивали 6-7 ч при 140-150 °С, после чего выпавший осадок отфильтровали, промывали хлороформом, затем раствором карбоната калия, водой и высушивали в вакууме при температуре 50-60 °С.

Поли[2-метил-1*H*-индол] (PIn-1). Выход 0.7 г (92%), черный порошок.



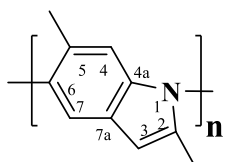
Найдено (%): С, 82.00; Н, 5.94; N, 11.94. $C_{32}H_{28}N_4$. Вычислено (%):
С, 82.05; Н, 5.98; N, 11.97.

Поли[2,4-диметил-1*H*-индол] (PIn-2). Выход 0.7 г (90%), черный порошок.



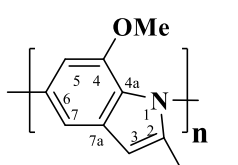
Спектр ЯМР 1H (500 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д., J/Γ): 1.90-2.80 (Me, Me), 6.08-6.18 (H-3), 6.60-7.62 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 13.80-14.02 (Me), 16.51-18.64 (Me), 99.82-100.51 (C-3), 112.20-149.70 (C-2, C-4, C-5, C-6, C-7, C-4a, C-7a). Найдено (%): С, 83.34; Н, 6.90; N, 9.79. $C_{40}H_{40}N_4$. Вычислено (%): С, 83.3; Н, 6.95; N, 9.75.

Поли[2,5-диметил-1*H*-индол] (PIn-3). Выход 0.75 г (91%), черный



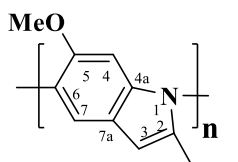
порошок. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д., J/Γ): 1.90-2.80 (Me, Me), 6.08-6.18 (H-3), 6.60-7.62 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 13.80-14.02 (Me), 16.51-18.64 (Me), 99.82-100.51 (C-3), 112.20-149.70 (C-2, C-4, C-5, C-6, C-7, C-4a, C-7a). Найдено (%): С, 83.34; Н, 6.91; N, 9.70. $C_{40}H_{40}N_4$. Вычислено (%): С, 83.3; Н, 6.95; N, 9.75.

Поли[4-метокси-2-метил-1*H*-индол] (PIn-4). Выход 0.8 г (95 %), черный



порошок. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д., J/Γ): 2.27-3.97 (Me, OMe), 5.92-6.54 (H-3), 6.47-7.35 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 12.45-14.11 (Me), 55.15-55.32 (OMe), 94.32-102.04 (C-3), 101.10-148.42 (C-2, C-4, C-5, C-6, C-7, C-4a, C-7a). Найдено (%): С, 75.40; Н, 6.21; N 8.70; O, 10.04. $C_{40}H_{40}N_4O_4$. Вычислено (%): С, 75.0; Н, 6.25; N, 8.75; O, 10.0.

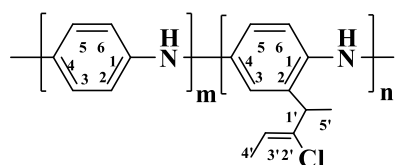
Поли[5-метокси-2-метил-1*H*-индол] (PIn-5). Выход 0.8 г



(94 %), черный порошок. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д., J/Γ): 2.27-3.97 (Me, OMe), 5.92-6.54 (H-3), 6.47-7.35 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 12.45-14.11 (Me), 55.15-55.32 (OMe), 94.32-102.04 (C-3), 101.10-148.42 (C-2, C-4, C-5, C-6, C-7, C-4a, C-7a). Найдено (%): С, 75.50; Н, 6.29; N, 8.77; O, 10.04. $C_{40}H_{40}N_4O_4$. Вычислено (%): С, 75.0; Н, 6.25; N, 8.75; O, 10.0.

Общая методика получения соединений P1-P9. Сополимеры P1-P9 получали методом окислительной полимеризации путем смешивания растворов анилина (**1**) и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (**13**) в 1 М НСl (в соответствии с соотношением **1:13** = 9:1, 7:1, 5:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:5, 1:7, 1:9). Затем при постоянном перемешивании добавляли водный раствор персульфата аммония (мольное соотношение между мономерами/окислителем = 1/1.25). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Образовавшийся осадок отделяли фильтрацией и тщательно промывали 1 М раствором НСl и этанолом с использованием экстрактора Сокслета, сушили при 50-60 °С до постоянной массы.

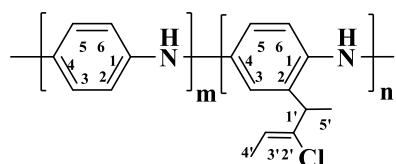
Поли(анилин-со-2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилин) (P1). К



раствору 0.38 г (0.002 моль) 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (**13**) и 1.62 г (0.02 моль) анилина (**1**) добавляли 5.50 г (0.02 моль) персульфат аммония.

Выход 1.8 г (71%), темно-зеленый порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 1.05-1.79 (6H, H-5', H-4'), 3.83-4.22 (1H, H-1'), 5.51-6.01 (1H, H-3'), 6.55-7.65 (4.0H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 13.90-14.69 (C-5'), 13.90-14.69 (C-5'), 40.68-43.03 (C-1'), 112.91-131.14 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-3', C-8, C-9, C-11, C-12), 134.72-142.75 (C-1, C-4, C-2', C-7, C-10). Найдено (%): C, 72.10; H, 4.84; N, 11.93; Cl, 5.18. $\text{C}_{65}\text{H}_{57}\text{N}_{10}\text{Cl}_3$. Вычислено (%): C, 77.03; H, 5.63; N, 13.83; Cl, 3.51.

Поли(анилин-со-2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилин) (P2). К

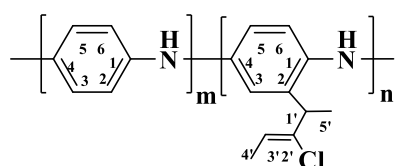


раствору 0.46 г (0.002 моль) 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (**13**) и 1.54 г (0.02 моль) анилина (**1**) добавляли 5.40 г (0.02 моль) персульфат аммония.

Выход 1.7 г (78%), темно-зеленый порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 1.05-1.79 (6H, H-5', H-4'), 3.83-4.22 (1H, H-1'), 5.51-6.01 (1H, H-3'), 6.55-7.65 (4.0H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 13.90-14.69 (C-5'), 13.90-14.69 (C-5'), 40.68-43.03 (C-1'), 112.91-131.14 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-3', C-8, C-9, C-11, C-12), 134.72-142.75 (C-1, C-4, C-2', C-7, C-10). Найдено (%): C,

69.74; Н, 5.09; N, 11.12; Cl, 6.33. $C_{53}H_{47}N_8Cl_3$. Вычислено (%): С, 76.58; Н, 5.66; N, 13.49; Cl, 4.27.

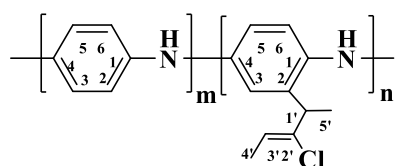
Поли(анилин-со-2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилин) (P3). К



раствору 0.60 г (0.003 моль) 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (**13**) и 1.40 г (0.02 моль) анилина (**1**) добавляли 5.20 г (0.02 моль) персульфат аммония.

Выход 1.65 г (78%), темно-зеленый порошок. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $DMSO-d_6$, δ , м.д., $J/Гц$): 1.05-1.79 (6H, H-5', H-4'), 3.83-4.22 (1H, H-1'), 5.51-6.01 (1H, H-3'), 6.55-7.65 (4.0H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $DMSO-d_6$, δ , м.д.): 13.90-14.69 (C-5'), 13.90-14.69 (C-5'), 40.68-43.03 (C-1'), 112.91-131.14 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-3', C-8, C-9, C-11, C-12), 134.72-142.75 (C-1, C-4, C-2', C-7, C-10). Найдено (%): С, 71.57; Н, 5.66; N, 9.97; Cl, 9.55. $C_{41}H_{37}N_6Cl_3$. Вычислено (%): С, 75.87; Н, 5.71; N, 12.95; Cl, 5.47.

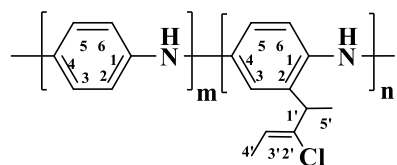
Поли(анилин-со-2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилин) (P4). К



раствору 0.82 г (0.004 моль) 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (**13**) и 1.18 г (0.01 моль) анилина (**1**) добавляли 4.60 г (0.02 моль) персульфат аммония.

Выход 1.50 г (67%), темно-зеленый порошок. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $DMSO-d_6$, δ , м.д., $J/Гц$): 1.05-1.79 (6H, H-5', H-4'), 3.83-4.22 (1H, H-1'), 5.51-6.01 (1H, H-3'), 6.55-7.65 (4.0H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $DMSO-d_6$, δ , м.д.): 13.90-14.69 (C-5'), 13.90-14.69 (C-5'), 40.68-43.03 (C-1'), 112.91-131.14 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-3', C-8, C-9, C-11, C-12), 134.72-142.75 (C-1, C-4, C-2', C-7, C-10). Найдено (%): С, 66.80; Н, 3.61; N, 6.63; Cl, 9.86. $C_{29}H_{27}N_4Cl_3$. Вычислено (%): С, 74.60; Н, 5.79; N, 12.00; Cl, 7.61.

Поли(анилин-со-2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилин) (P5). К



раствору 1.35 г (0.007 моль) 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (**13**) и 0.65 г (0.007 моль) анилина (**1**) добавляли 4.00 г (0.02 моль) персульфат аммония.

Выход 0.90 г (60%), темно-зеленый порошок. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $DMSO-d_6$, δ , м.д., $J/Гц$): 1.05-1.79 (6H, H-5', H-4'), 3.83-4.22 (1H, H-1'), 5.51-6.01 (1H, H-3'),

6.55-7.65 (4.0H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 13.90-14.69 (C-5'), 13.90-14.69 (C-5'), 40.68-43.03 (C-1'), 112.91-131.14 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-3', C-8, C-9, C-11, C-12), 134.72-142.75 (C-1, C-4, C-2', C-7, C-10). Найдено (%): C, 62.98; H, 4.75; N, 9.32; Cl, 16.40. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}_3$. Вычислено (%): C, 71.40; H, 5.98; N, 9.84; Cl, 12.48.

Поли(анилин-со-2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилин) (P6). К

раствору 1.73 г (0.009 моль) 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (**13**) и 0.27 г (0.003 моль) анилина (**1**) добавляли 3.40 г (0.01 моль) персульфат аммония.

Выход 1.20 г (74%), черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 1.05-1.79 (6H, H-5', H-4'), 3.83-4.22 (1H, H-1'), 5.51-6.01 (1H, H-3'), 6.55-7.65 (4.0H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 13.90-14.69 (C-5'), 13.90-14.69 (C-5'), 40.68-43.03 (C-1'), 112.91-131.14 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-3', C-8, C-9, C-11, C-12), 134.72-142.75 (C-1, C-4, C-2', C-7, C-10). Найдено (%): C, 66.39; H, 5.32; N, 6.98; Cl, 15.43. $\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{Cl}_5$. Вычислено (%): C, 69.70; H, 6.11; N, 8.34; Cl, 15.86.

Поли(анилин-со-2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилин) (P7). К

раствору 1.83 г (0.009 моль) 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (**13**) и 0.17 г (0.002 моль) анилина (**1**) добавляли 2.90 г (0.01 моль) персульфат аммония.

Выход 1.40 г (81%), черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 1.05-1.79 (6H, H-5', H-4'), 3.83-4.22 (1H, H-1'), 5.51-6.01 (1H, H-3'), 6.55-7.65 (4.0H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 13.90-14.69 (C-5'), 13.90-14.69 (C-5'), 40.68-43.03 (C-1'), 112.91-131.14 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-3', C-8, C-9, C-11, C-12), 134.72-142.75 (C-1, C-4, C-2', C-7, C-10). Найдено (%): C, 65.54; H, 4.33; N, 7.13; Cl, 13.40. $\text{C}_{61}\text{H}_{65}\text{N}_6\text{Cl}_7$. Вычислено (%): C, 69.15; H, 6.14; N, 7.94; Cl, 16.77.

Поли(анилин-со-2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилин) (P8). К

раствору 1.87 г (0.01 моль) 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (**13**) и 0.17 г (0.002 моль) анилина (**1**) добавляли 2.90 г (0.01 моль) персульфат аммония.

ил]анилина (**13**) и 0.13 г (0.001 моль) анилина (**1**) добавляли 3.10 г (0.01) персульфат аммония. Выход 1.20 г (77%), черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.05-1.79 (6H, H-5', H-4'), 3.83-4.22 (1H, H-1'), 5.51-6.01 (1H, H-3'), 6.55-7.65 (4.0H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 13.90-14.69 (C-5'), 13.90-14.69 (C-5'), 40.68-43.03 (C-1'), 112.91-131.14 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-3', C-8, C-9, C-11, C-12), 134.72-142.75 (C-1, C-4, C-2', C-7, C-10). Найдено (%): C, 66.20; H, 5.91; N, 6.95; Cl, 15.47. $\text{C}_{83}\text{H}_{89}\text{N}_8\text{Cl}_9$. Вычислено (%): C, 68.90; H, 6.16; N, 7.75; Cl, 17.19.

Поли(анилин-со-2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилин) (P9). К

раствору 1.90 г (0.01 моль) 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (**13**) и 0.10 г (0.001 моль) анилина (**1**) добавляли 3.10 г (0.013 моль) персульфат аммония.

Выход 1.20 г (79%), черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.05-1.79 (6H, H-5', H-4'), 3.83-4.22 (1H, H-1'), 5.51-6.01 (1H, H-3'), 6.55-7.65 (4.0H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 13.90-14.69 (C-5'), 13.90-14.69 (C-5'), 40.68-43.03 (C-1'), 112.91-131.14 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-3', C-8, C-9, C-11, C-12), 134.72-142.75 (C-1, C-4, C-2', C-7, C-10). Найдено (%): C, 67.08; H, 5.94; N, 7.16; Cl, 14.04. $\text{C}_{105}\text{H}_{113}\text{N}_{10}\text{Cl}_{11}$. Вычислено (%): C, 68.75; H, 6.17; N, 7.64; Cl, 17.44.

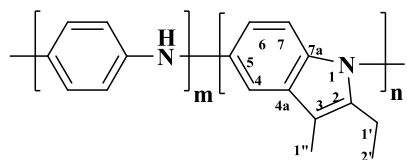
Общая методика получения соединений S1-S9. К 10 г полифосфорной кислоты (6.5 г H_3PO_4 и 3.5 г P_2O_5) при интенсивном перемешивании добавляли соответствующий сополимер **P1-P9** (1.0 г). Полученную смесь перемешивали 6-7 ч при 140-150 °С, после чего выпавший осадок отфильтровали, промывали сначала хлороформом, а затем раствором карбоната калия, водой и высушивали в вакууме при температуре 50-60 °С.

Поли(анилин-со-2-этил-3-метил-1H-индол) (S1). Выход 0.9 г (70%),

черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.11-1.34 (H-2'), 1.99-2.19 (H-1''), 2.57-2.73 (H-14'), 6.25-8.21 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 7.86-8.94 (C-1''), 14.37-14.86 (C-2'), 19.13-19.50 (C-1'), 104.91-

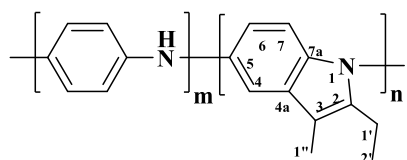
132.80 (C-4, C-6, C-7, C-9, C-10, C-12, C-13), 136.12-143.35 (C-2, C-3, C-4a, C-5, C-7a, C-8, C-11). Найдено (%): C, 77.2; H, 5.2; N, 14.6. C₆₅H₅₆N₁₀. Вычислено (%): C, 80.0; H, 5.7; N, 14.3.

Поли(анилин-*со*-2-этил-3-метил-1*H*-индол) (S2). Выход 0.9 г (81%),



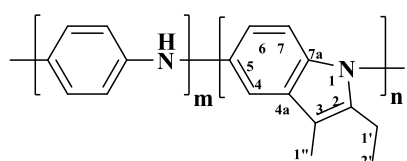
черный порошок. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, DMSO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 1.11-1.34 (H-2'), 1.99-2.19 (H-1''), 2.57-2.73 (H-14'), 6.25-8.21 (Ph). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, DMSO-d₆, δ, м.д.): 7.86-8.94 (C-1''), 14.37-14.86 (C-2'), 19.13-19.50 (C-1'), 104.91-132.80 (C-4, C-6, C-7, C-9, C-10, C-12, C-13), 136.12-143.35 (C-2, C-3, C-4a, C-5, C-7a, C-8, C-11). Найдено (%): C, 79.10; H, 6.96; N, 12.93. C₅₃H₄₆N₈. Вычислено (%): C, 80.10; H, 5.79; N, 14.10.

Поли(анилин-*со*-2-этил-3-метил-1*H*-индол) (S3). Выход 0.9 г (80%),



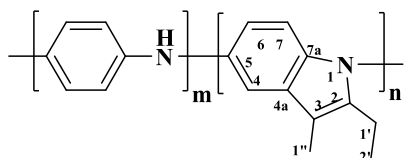
черный порошок. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, DMSO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 1.11-1.34 (H-2'), 1.99-2.19 (H-1''), 2.57-2.73 (H-14'), 6.25-8.21 (Ph). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, DMSO-d₆, δ, м.д.): 7.86-8.94 (C-1''), 14.37-14.86 (C-2'), 19.13-19.50 (C-1'), 104.91-132.80 (C-4, C-6, C-7, C-9, C-10, C-12, C-13), 136.12-143.35 (C-2, C-3, C-4a, C-5, C-7a, C-8, C-11). Найдено (%): C, 77.4; H, 4.7; N, 10.07. C₄₁H₃₆N₆. Вычислено (%): C, 80.39; H, 5.88; N, 13.72.

Поли(анилин-*со*-2-этил-3-метил-1*H*-индол) (S4). Выход 0.87 г (83%),



черный порошок. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, DMSO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 1.11-1.34 (H-2'), 1.99-2.19 (H-1''), 2.57-2.73 (H-14'), 6.25-8.21 (Ph). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, DMSO-d₆, δ, м.д.): 7.86-8.94 (C-1''), 14.37-14.86 (C-2'), 19.13-19.50 (C-1'), 104.91-132.80 (C-4, C-6, C-7, C-9, C-10, C-12, C-13), 136.12-143.35 (C-2, C-3, C-4a, C-5, C-7a, C-8, C-11). Найдено (%): C, 75.14; H, 5.0; N, 12.56. C₂₉H₂₆N₄. Вычислено (%): C, 80.93; H, 6.04; N, 13.03.

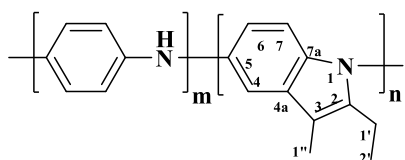
Поли(анилин-*со*-2-этил-3-метил-1*H*-индол) (S5). Выход 0.87 г (79%),



черный порошок. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, DMSO-d₆,

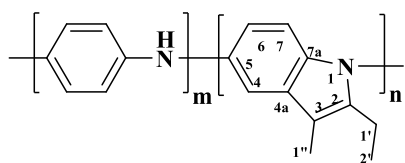
δ , м.д., $J/\Gamma\text{ц}$): 1.11-1.34 (H-2'), 1.99-2.19 (H-1''), 2.57-2.73 (H-14'), 6.25-8.21 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д.): 7.86-8.94 (C-1''), 14.37-14.86 (C-2'), 19.13-19.50 (C-1'), 104.91-132.80 (C-4, C-6, C-7, C-9, C-10, C-12, C-13), 136.12-143.35 (C-2, C-3, C-4a, C-5, C-7a, C-8, C-11). Найдено (%): C, 78.4; H, 6.8; N, 10.1. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Вычислено (%): C, 82.25; H, 6.45; N, 11.30.

Поли(анилин-*со*-2-этил-3-метил-1*H*-индол) (S6). Выход 0.7 г (83%),



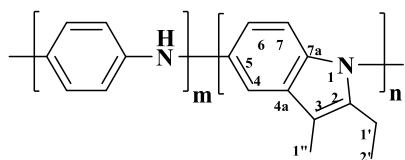
черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д., $J/\Gamma\text{ц}$): 1.11-1.34 (H-2'), 1.99-2.19 (H-1''), 2.57-2.73 (H-14'), 6.25-8.21 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д.): 7.86-8.94 (C-1''), 14.37-14.86 (C-2'), 19.13-19.50 (C-1'), 104.91-132.80 (C-4, C-6, C-7, C-9, C-10, C-12, C-13), 136.12-143.35 (C-2, C-3, C-4a, C-5, C-7a, C-8, C-11). Найдено (%): C, 80.74; H, 5.16; N, 8.67. $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{N}_4$. Вычислено (%): C, 83.27; H, 6.76; N, 9.96.

Поли(анилин-*со*-2-этил-3-метил-1*H*-индол) (S7). Выход 0.8 г (85%),



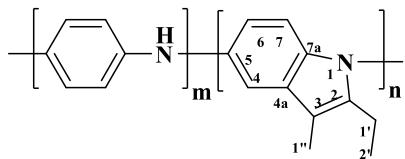
черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д., $J/\Gamma\text{ц}$): 1.11-1.34 (H-2'), 1.99-2.19 (H-1''), 2.57-2.73 (H-14'), 6.25-8.21 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д.): 7.86-8.94 (C-1''), 14.37-14.86 (C-2'), 19.13-19.50 (C-1'), 104.91-132.80 (C-4, C-6, C-7, C-9, C-10, C-12, C-13), 136.12-143.35 (C-2, C-3, C-4a, C-5, C-7a, C-8, C-11). Найдено (%): C, 80.93; H, 6.24; N, 7.13. $\text{C}_{61}\text{H}_{60}\text{N}_6$. Вычислено (%): C, 83.51; H, 6.91; N, 9.58.

Поли(анилин-*со*-2-этил-3-метил-1*H*-индол) (S8). Выход 0.7 г (85%),



черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д., $J/\Gamma\text{ц}$): 1.11-1.34 (H-2'), 1.99-2.19 (H-1''), 2.57-2.73 (H-14'), 6.25-8.21 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д.): 7.86-8.94 (C-1''), 14.37-14.86 (C-2'), 19.13-19.50 (C-1'), 104.91-132.80 (C-4, C-6, C-7, C-9, C-10, C-12, C-13), 136.12-143.35 (C-2, C-3, C-4a, C-5, C-7a, C-8, C-11). Найдено (%): C, 79.41; H, 5.71; N, 8.36. $\text{C}_{83}\text{H}_{82}\text{N}_8$. Вычислено (%): C, 83.69; H, 6.89; N, 9.42.

Поли(анилин-*co*-2-этил-3-метил-1*H*-индол) (S9). Выход 0.6 г (87%),



черный порошок. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6 ,

δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.11-1.34 (H-2'), 1.99-2.19 (H-1''), 2.57-

2.73 (H-14'), 6.25-8.21 (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц,

DMSO-d_6 , δ , м.д.): 7.86-8.94 (C-1''), 14.37-14.86 (C-2'),

19.13-19.50 (C-1'), 104.91-132.80 (C-4, C-6, C-7, C-9, C-10, C-12, C-13), 136.12-

143.35 (C-2, C-3, C-4a, C-5, C-7a, C-8, C-11). Найдено (%): C, 85.71; H, 4.36; N,

8.19. $\text{C}_{105}\text{H}_{104}\text{N}_{10}$. Вычислено (%): C, 83.77; H, 6.91; N, 9.32.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы проведено комплексное физико-химическое исследование новых производных полианилина, полииндолов и их сополимеров. Впервые разработан эффективный метод получения ряда новых N-производных полианилина и сополимеров, основанный на простом подходе окислительной полимеризации. Разработанный подход полимераналогичных превращений открыл путь к созданию полииндолов и сополимеров, содержащих индольные и анилиновые фрагменты, что представляет собой значительный вклад в химию сопряженных полимеров.

Детальное изучение физико-химических свойств синтезированных соединений выявило ряд ценных характеристик. Особое внимание уделено адсорбционным свойствам полииндолов, которые продемонстрировали высокую эффективность в отношении как анионных, так и катионных красителей. Учитывая новизну полученных структур полииндолов, перспективным направлением является дальнейшее изучение их адсорбционной способности в отношении ионов тяжелых металлов. Обнаруженная фотопроводимость этих соединений открывает возможности для их применения в органической электронике, подчеркивая актуальность и практическую значимость проделанной работы.

ВЫВОДЫ

1. Изучены физико-химические свойства новых N-производных полианилина. Установлено, что наличие и характер заместителей оказывают существенное влияние на их физико-химические свойства. Незамещенный по ароматическому кольцу N-полиалкениланилин растворяется лишь в высокополярных средах (ДМСО, ДМФА, N-МП). Введение метильных и метоксильных групп в ароматическое ядро расширяет растворимость, делая полимеры доступными для среднеполярных растворителей. Морфологический анализ выявил, что незамещенные и метоксилированные полимеры формируют сферические наночастицы, тогда как метилированные производные образуют листообразные структуры. Термическая стабильность до 400 °С указывает на высокую устойчивость материалов.

2. Путем полимераналогичного превращения поли[N-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)анилинов] синтезирован ряд новых полииндолов с выходом 90-95%. Сравнительный анализ показал, что полученные полииндолы обладают более высокой термостабильностью по сравнению с исходными производными ПАНИ. Морфология полииндолов характеризуется плотной однородной структурой. Наблюдается зависимость растворимости полииндолов от их структуры, аналогично исходным ПАНИ. Отсутствие заместителей в полииндольном ядре приводит к нерастворимости в органических растворителях. Однако, введение метильных и метоксильных заместителей в ароматическое ядро полииндолов повышает их растворимость, обеспечивая их растворение в полярных растворителях (ДМФА, ДМСО).

3. Сополимеры, синтезированные из анилина и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина, показали, что их растворимость, морфология, фотопроводящие, сенсорные и электрохимические свойства зависят от мольного соотношения орто-замещенного сомономера. Аналогичная тенденция наблюдалась и в модифицированных сополимерах, содержащих фрагменты анилина и индола,

после химической трансформации поли(анилин-*co*-2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилинов).

4. Производные полииндола изучены в качестве адсорбентов для удаления как анионных (метиловый оранжевый (МО)), так и катионных (метиленовый синий (МС)) красителей из водных растворов. Оптимальные значения pH для адсорбции МО и МС составляют 7 и 7-12, соответственно. Адсорбция следует модели Ленгмюра, а кинетика – уравнению псевдвторого порядка. Максимальная адсорбционная емкость производных полииндола для МС ($q_m = 46.0-87.2$ мг/г) более чем в два раза превышает аналогичный показатель для МО ($q_m = 18.4-22.5$ мг/г), что обусловлено усиленным электростатическим взаимодействием между катионным красителем МС и отрицательно заряженными атомами азота полииндола. Полимер PIn-5 сохраняет >57% эффективности после 5 циклов адсорбции-десорбции.

5. Применение сополимеров P1-P4 для удаления метилового оранжевого из водных растворов показало эффективность до 99.3% при оптимальных физико-химических условиях (дозировка (0.01 г), время контакта (480 мин), pH (~7), концентрация красителя (20 мг/л), температура (25 °C)). Данные адсорбции описываются моделью Ленгмюра ($R^2 = 0.977-0.999$), указывающей на монослойную адсорбцию, и кинетикой псевдвторого порядка ($k_2 = 0.0003-0.0028$ г/мг·мин), характерной для хемосорбции. Термодинамический анализ ($\Delta G^\circ = -52.2-(-24.3)$ кДж/моль) свидетельствует о спонтанном характере процесса. Максимальная адсорбционная емкость сополимеров **P1-P4** составила 108.6-147.3 мг/г, при этом сополимеры сохранили высокую эффективность после 5 циклов регенерации.

6. Изучена возможность практического применения синтезированных сопряженных полимерных материалов:

а) Исследована фотопроводимость *N*-замещенных полианилинов, полииндолов и сополимеров. Установлено, что облучение образцов излучением с длиной волны 365 нм приводит к увеличению проводимости: полианилины

демонстрируют значение ~ 11500 нА, полииндолы – ~ 5500 нА, а сополимеры – ~ 40000 нА.

б) Проведена оценка антибактериальной активности *in vitro* синтезированных *N*-замещенных полианилинов и полииндолов. Полимерные соединения производных полианилина и полииндола, содержащие метоксильную группу, проявляют наибольшую антибактериальную активность в отношении исследованных штаммов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

BAS GCE – дисковые электроды

Ag/AgCl – хлорсеребряный электрод

КЭ – каломельный электрод

MeCN – ацетонитрил

EtOH – этанол

BFEE – диэтиловый эфир трифторида бора

ДЭ – диэтиловый эфир

ТГФ – тетрагидрофуран

ПАВ – поверхностно-активные вещества

SDS – додецилсульфат натрия

СТАВ – цетилтриметиламмоний бромид

TW-80 – полисорбат 80

TBATFB – тетрафторборат тетрабутиламмония

EDOT- 3,4-этилендиокситиофена

DA - дофамин

УФ – ультрафиолетовый

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПФК – полифосфорная кислота

ПАНИ – полианилин

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ИК – инфракрасный

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – *N,N*-диметилформамид

N-МП – *N*-метилпирролидон

ТГА – термогравиметрический анализ

ГПХ – гель-проникающая хроматография

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая незанятая молекулярная орбиталь

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ВАХ – вольтамперные характеристики

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера

ВЖН – Barrett-Joyner-Halenda

МО – метиловый оранжевый

МС – метиленовый синий

ГРМ-агар – питательный агар для культивирования микроорганизмов сухой

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electrical conductivity in doped polyacetylene / Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y.W., Heeger A.J. [et al.] // *Physical review letters*. – 1977. – V. 39. – № 17. – P. 1098.
2. Zhou W. Progress in conjugated polyindoles: synthesis, polymerization mechanisms, properties, and applications / W. Zhou, J. Xu // *Polymer Reviews*. – 2017. – V. 57. – № 2. – P. 248-275.
3. Brief Review On Various Polymerization Methods Of Polyindole / Shivani, S. Mondal, S. U. Nisa, H. Mudila // *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*. – 2020. – V. 7. – № 7. – P. 3770-3773.
4. Interfacial polymerization for controllable fabrication of nanostructured conducting polymers and their composites / Gao N., Yu J., Chen S. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2021. – V. 273. – P. 116693.
5. Youmans, H. Rates and mechanisms of indole and 3-methylindole polymerization in cation exchange resin beads / H. Youmans, J. Rush, V. Brown // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1976. – V. 13. – № 5. – P. 949-953.
6. Esmailnezhad E. Polyindole nanoparticle-based electrorheological fluid and its green and clean future potential conformance control technique to oil fields / E. Esmailnezhad, H. J. Choi // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – V. 231. – P. 1218-1225.
7. Ahmer M. F. A Review on Recent Developments in Polyindole-Based Nanocomposite Electrode Materials for Supercapacitor Applications / M. F. Ahmer, M. K. Uddin // *Energy Storage*. – 2025. – V. 7. – № 3. – P. e70168.
8. Three-dimensional mesoporous polyindole architectures for supercapacitor applications / Thadathil A., Edavan Chathoth N., Ismail Y. A. [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2022. – V. 126. – № 40. – P. 16965-16982.
9. Unal, H. I. Investigation of electrokinetic and electrorheological properties of polyindole prepared in the presence of a surfactant / H. I. Unal, B. Sahan, O. Erol // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – V. 134. – № 1. – P. 382-391

10. Wadatkar, N. S. Complex optical studies on conducting polyindole as-synthesized through chemical route / N. S. Wadatkar, S. A. Waghuley // *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*. – 2015. – V. 2. – №. 1. – P. 19-24.
11. Synthesis and characterization of polyindole/poly (vinyl acetate) conducting composites / Ö. Eraldemir, B. Sari, A. Gök, H. İbrahim Ünal // *Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry*. – 2008. – V. 45. – №. 3. – P. 205-211.
12. Ürkmez, G. Synthesis and characterization of novel poly (dimethylsiloxane)/polyindole composites / G. Ürkmez, B. Sarı, H. İ. Ünal // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – V. 121. – №. 3. – P. 1600-1609.
13. Anandhi, S. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of polyindole/ZrO₂ nanocomposites / S. Anandhi, M. L. Edward, V. Jaisankar // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – V. 40. – P. S93-S101.
14. Wadatkar, N. S. A novel studies on electrical behaviour of chemically synthesized conducting polyindole / N. S. Wadatkar, S. A. Waghuley // *Indian Journal of Physics*. – 2018. – V. 92. – №. 12. – P. 1551-1559.
15. Optimization of oxidant for polymerization of indole in water-ethanol medium / Milakin K. A., Morávková Z., Konefał R. [et al.] // *Polymer*. – 2022. – V. 239. – P. 124447.
16. Rejani P. Structural and Optical Properties of Polyindole-Manganese Oxide Nanocomposite / P. Rejani, B. Beena // *Indian J Adv Chem Sci*. – 2013. – V. 2. – №. 3. – P. 244-248.
17. Colloidal dispersions of polyindole / Rajasudha G., Rajeswari D., Lavanya B. [et al.] // *Colloid and Polymer Science*. – 2005. – V. 283. – №. 5. – P. 575-582
18. Electrorheology of polyindole / Plachý T., Zitka J., Mrlík M. [et al.] // *Polymer*. – 2021. – V. 217. – P. 123448.
19. Microwave-assisted chemical synthesis of conducting polyindole: Study of electrical property using Schottky junction / M. Tiwari, A. Kumar, H. S. Umre, R. Prakash. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – V. 132. – №. 27.

20. Electrochemical properties of electrospun poly (5-cyanoindole) submicron-fibrous electrode for zinc/polymer secondary battery / Z. Cai, J. Guo, H. Yang, Y. Xu // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 279. – P. 114-122.
21. Three-dimensional porous carbon derived from polyindole hollow nanospheres for high-performance supercapacitor electrode / Wu J., Zhou W., Jiang F. [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2018. – V. 1. – № 9. – P. 4572-4579.
22. A liquid-like poly (6-chloroindole) with monodisperse core-shell structure and efficient luminescence / Yao C., Song Y., Lu Y. [et al.] // *Ionics*. – 2021. – V. 27. – № 9. – P. 4097-4104.
23. Preparation of amidoxime surface-functionalized polyindole (ASFPI) nanofibers for Pb (II) and Cd (II) adsorption from aqueous solutions / C. Zhijiang, J. Jianru, Z. Qing, Y. Haizheng // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – № 100. – P. 82310-82323.
24. Bhagat, D. Novel synthesis and DC electrical studies of polyindole/poly (vinyl acetate) composite films / D. Bhagat, G. R. Dhokane // *Chemical Physics Letters*. – 2015. – V. 619. – P. 27-31.
25. Polyindole-ZnO nanocomposite: synthesis, characterization and heterogeneous catalyst for the 3, 4-dihydropyrimidinone synthesis under solvent-free conditions / Handore K. N., Bhavsar S. V., Pande N. [et al.]. // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2014. – V. 53. – № 7. – P. 734-741.
26. Synthesis and characterization of Polyindole and its catalytic performance study as a heterogeneous catalyst / Chhattise P., Handore K., Horne A. [et al.]. // *Journal of Chemical Sciences*. – 2016. – V. 128. – № 3. – P. 467-475.
27. Joshi, L. Chemical synthesis of poly(5-carboxyindole) and poly(5-carboxyindole)/carboxylated multiwall carbon nanotube nanocomposite // L. Joshi, B. Gupta, R. Prakash // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 519. – № 1. – P. 218-222.
28. Goel, S. Growth of One-Dimensional Polyindole Nanostructures / S. Goel, N. A. Mazumdar, A. Gupta // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2011. – V. 11. – № 11. – P. 10164-10172.
29. Taylan, N. B. Preparation of conducting poly (vinyl chloride)/polyindole composites and freestanding films via chemical polymerization / N. B. Taylan, H. I. Unal, B. Sari //

Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2010. – V. 48. – №. 12. – P. 1290-1298

30. A new route to glucose sensing based on surface plasmon resonance using polyindole / Kumar L., Gupta R., Thakar D. [et al.]. // Plasmonics. – 2013. – V. 8. – №. 2. – P. 487-494.

31. Electrogeneration of hydrogen peroxide via oxygen reduction on polyindole films / M. Warczak, M. Osial, M. Berggren, E. D. Głowacki // Journal of The Electrochemical Society. – 2020. – V. 167. – №. 8. – P. 086502.

32. Preparation and characterization of poly (indole-3-carboxaldehyde) film at the glassy carbon surface / Deletioğlu D., Hasdemir E., Solak A. O. [et al.]. // Thin Solid Films. – 2010. – V. 519. – №. 2. – P. 784-789.

33. Electrosynthesis of a novel polyindole derivative from 5-aminoindole and its use as catalyst support for formic acid electrooxidation / Yue R., Jiang F., Du Y. [et al.]. // Electrochimica acta. – 2012. – V. 77. – P. 29-38.

34. Electrochemiluminescence biosensor based on conducting poly (5-formylindole) for sensitive detection of ramos cells / G. Nie, Z. Bai, W. Yu, J. Chen // Biomacromolecules. – 2013. – V. 14. – №. 3. – P. 834-840.

35. Berkes, B. B. Electropolymerization: Further insight into the formation of conducting polyindole thin films / B. B. Berkes, A. S. Bandarenka, G. Inzelt // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – №. 4. – P. 1996-2003.

36. High efficient electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt/polyindoles composite catalysts / Zhou W., Du Y., Zhang H. [et al.]. // Electrochimica acta. – 2010. – V. 55. – №. 8. – P. 2911-2003.

37. A new electrochromic material from an indole derivative and its application in high-quality electrochromic devices / G. Nie, L. Zhou, Q. Guo, S. Zhang // Electrochemistry Communications. – 2010. – V. 12. – №. 1. – P. 160-163.

38. Nie, G. Electrosynthesis of a new polyindole derivative obtained from 5-formylindole and its electrochromic properties / G. Nie, L. Zhou, H. Yang // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – V. 21. – №. 36. – P. 13873-13880.

39. Berkes B. Electrochemical nanogravimetric studies on the electropolymerization of indole and on polyindole / B. Berkes, G. Inzelt // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 122. – P. 11-15.
40. Electrosyntheses of high quality poly (5-methylindole) films in mixed electrolytes of boron trifluoride diethyl etherate and diethyl ether / Xu J., Hou J., Zhang S. [et al.] // *European polymer journal*. – 2006. – V. 42. – №. 6. – P. 1384-1395.
41. Electrochemical polymerization of 2-phenylindole and characterization of its polymer / Li Y., Cui J., Liu H. [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – V. 113. – № 1. – P. 96-103.
42. Electrosyntheses of freestanding polyindole films in boron trifluoride diethyl etherate J. Xu, G. Nie, S. Zhang. [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2005. – V. 43. – №. 7. – P. 1444-1453.
43. Electrosyntheses and characterization of poly (5-bromoindole) in boron trifluoride diethyl etherate / Xu J., Hou J., Pu S. [et al.] // *Journal of applied polymer science*. – 2006. – V. 101. – № 1. – P. 539-547.
44. Electrodeposition of poly (indole-5-carboxylic acid) in boron trifluoride diethyl etherate containing additional diethyl ether / Nie G., Cai T., Zhang S. [et al.] // *Electrochimica acta*. – 2007. – V. 52. – № 24. – P. 7097-7106.
45. Low-potential electrochemical polymerization of 5-fluoroindole and characterization of its polymers / G. Nie, X. Han, J. Hou, S. Zhang. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2007. – V. 604. – № 2. – P. 125-132.
46. Udum, Y. A. Electrochemical polymerization and spectroscopic investigation of 2-methylindole / Y. A. Udum, M. Düdükçü, F. Köleli // *Reactive and Functional Polymers*. – 2008. – V. 68. – № 4. – P. 861-867.
47. Arjomandi, J. Enhanced electrical conductivity of polyindole prepared by electrochemical polymerization of indole in ionic liquids / J. Arjomandi, D. Nematollahi, A. Amani // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – V. 131. – № 8.
48. Low-potential facile electrosyntheses of free-standing poly (5-methoxyindole) film with good fluorescence properties / G. Nie, Y. Zhang, J. Xu, S. Zhang. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2008. – V. 622. – №. 1. – P. 121-127.

49. Electrosyntheses of high-quality poly (5-nitroindole) films in boron trifluoride diethyl etherate containing additional diethyl ether / Xu J., Zhou W., Hou J. [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2005. – V. 43. – № 17. – P. 3986-3997.
50. Low-potential electrochemical polymerization of 6-nitroindole and characterization of its polymers / Le Z., Zeng L., Xu J. [et al.] // *Journal of applied polymer science*. – 2008. – V. 107. – № 5. – P. 2793-2801.
51. Electrosyntheses of high quality poly (5-cyanoindole) films in boron trifluoride diethyl etherate containing additional diethyl ether / Xu J., Zhou W., Hou J. [et al.]. // *Materials chemistry and physics*. – 2006. – V. 99. – № 2-3. – P. 341-349.
52. Berkes, B. B. Electrochemical nanogravimetric study of the adsorption of 4-aminoindole and the surface layer formed by electrooxidation in aqueous acid media / B. B. Berkes, G. Inzelt, E. Vass // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 96. – P. 51-60.
53. Pandey, P. C. Effect of processable polyindole and nanostructured domain on the selective sensing of dopamine / P. C. Pandey, D. S. Chauhan, V. Singh // *Materials Science and Engineering: C*. – 2012. – V. 32. – № 1. – P. 1-11.
54. Billaud, D., Humbert, B., Thevenot, L., Thomas, P., & Talbi, H. (2003). Electrochemical properties and Fourier transform-infrared spectroscopic investigations of the redox behaviour of poly (indole-5-carboxylic acid) in LiClO_4 -acetonitrile solutions / Billaud D., Humbert B., Thevenot L. [et al.]. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2006. – V. 59. – № 1. – P. 163-168.
55. Critical analysis of polyindole and its composites in supercapacitor application. *Materials for Renewable and Sustainable Energy* / Mudila H., Prasher P., Kumar M. [et al.]. // *Materials for Renewable and Sustainable Energy*. – 2019. – V. 8. – № 2. – P. 9.
56. Morphology-controlled approach for bulk synthesis of conducting poly (5-aminoindole) / R. Mishra, S. Gupta, A. Kumar, R. Prakash // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – V. 183. – P. 606-614.

57. A comparative study of the microemulsion and interfacial polymerization for polyindole / S. An, T. Abdiryim, Y. Ding, I. Nurulla. // *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – №. 6-7. – P. 935-938.
58. Interfacial synthesis of long polyindole fibers / Koiry, S. P, Saxena V., Sutar D. [et al.]. // *Journal of applied polymer science*. – 2007. – V. 103. – №. 1. – P. 595-599.
59. Gupta, B. Controlled morphology of conducting polymers: Formation of nanorods and microspheres of polyindole / B. Gupta, D. Chauhan, R. Prakash // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – V. 120. – № 2-3. – P. 625-630.
60. Phasukom, K. Synthesis of nano-sized polyindole via emulsion polymerization and doping / K. Phasukom, A. Sirivat // *Synthetic Metals*. – 2016. – V. 219. – P. 142-153.
61. Khodaei, M. Synthesis and characterization of copper nanoparticles stabilized with polyvinyl pyrrolidone and its performance on the conductivity and stability of polyindole / M. Khodaei, M. Karegar // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2021. – V. 18. – №. 4. – P. 863-872.
62. Unveiling polyindole: freestanding As-electrospun polyindole nanofibers and polyindole/carbon nanotubes composites as enhanced electrodes for flexible all-solid-state supercapacitors / Tebyetekerwa M., Yang S., Peng S. [et al.]. // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 247. – P. 400-409.
63. Zhijiang, C. Preparation and characterization of polyindole nanofibers by electrospinning method / C. Zhijiang, Z. Ruihan, S. Xingjuan // *Synthetic metals*. – 2012. – V. 162. – №. 23. – P. 2069-2074
64. Synthesis and characterization of conductive polymers with enhanced solubility / Dumitrescu I., Nicolae C. A., Mocioiu A. M. [et al.]. // *UPB Sci Bull Ser A*. – 2009. – V. 71. – P. 63-72.
65. Broda, B. Preparation and characterization of poly (5-aminoindole) by using electrochemical quartz crystal nanobalance technique / B. Broda, G. Inzelt // *Acta Chimica Slovenica*. – 2014. – V. 61. – P. 357-365.
66. John, A. Synthesis and characterization of soluble poly (N-heptyl indole) / A. John, S. Palaniappan // *Polymer*. – 2005. – V. 46. – №. 26. – P. 12037-12039

67. Electrosyntheses of high-quality poly (5-nitroindole) films / Xu, J., Zhou, W., Hou J., Zhou W., Hou J. [et al.] // *Materials Letters*. – 2005. – V. 59. – №. 19-20. – P. 2412-2417.
68. In vitro and in vivo antimicrobial evaluation of graphene–polyindole (gr@pin) nanocomposite against methicillin-resistant staphylococcus aureus pathogen / Shoeb M., Mobin M., Rauf M. A. [et al.]. // *ACS omega*. – 2018. – V. 3. – №. 8. – P. 9431-9440.
69. Nateghi, M. R. Optical constants of electrochemically synthesized polyindole and poly (5-carboxylic acid indole) / M. R. Nateghi, S. Frahmand, G. Mirjalili // *Polymer Science Series A*. – 2014. – V. 56. – №. 4. – P. 459-464.
70. Park, I. H. Emulsion-polymerized polyindole nanoparticles and their electrorheology / I. H. Park, S. H. Kwon, H. J. Choi // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2018. – V. 135. – №. 25. – P. 46384.
71. Trifluoromethyl functionalized polyindoles: electrosynthesis, characterization, and improved capacitive performance / Wang R., Xue Y., Jiang F. [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – V. 44. – №. 20. – P. 8512-8519.
72. Synthesis, characterization of polyindole/AgZnO nanocomposites and its antibacterial activity / M. Elango, M. Deepa, R. Subramanian, A. M. Musthafa. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 696. – P. 391-401.
73. Polyindole nanowires: synthesis, characterization and electrochemical sensing property / Giribabu K., Manigandan R., Suresh R. [et al.]. // *Chem. Sci Trans*. – 2013. – V. 2. – №. S1. – P. S13-S16
74. Simple label-free femtomolar DNA detection based on a nanostructure composite material: MWNT-doped poly (indole-6-carboxylic acid) / G. Nie, Z. Bai, J. Chen, W. Yu // *ACS Macro Letters*. – 2012. – V. 1. – №. 11. – P. 1304-1307.
75. Eşsiz, S. Synthesis, characterization and hall effect studies of polystyrene/polyindole composites / S. Eşsiz, B. Sarı // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2016. – V. 10. – №. 4. – P. 679-686.
76. Cai, Z. Synthesis of polyindole and its evaluation for Li-ion battery applications / Z. Cai, G. Yang // *Synthetic metals*. – 2010. – V. 160. – №. 17-18. – P. 1902-1905.

77. Preparation and characterization of conductive and photoluminescent DNA-templated polyindole nanowires / Hassanien R., Al-Hinai M., Farha Al-Said S. A. [et al.] // *ACS nano*. – 2010. – V. 4. – № 4. – P. 2149-2159.
78. The effect of pH on the electrochemical over-oxidation in PEDOT: PSS films / Tehrani P., Kanciurzevska A., Crispin X., Robinson N. D. [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 177. – № 39-40. – P. 3521-3527.
79. Abthagir P. S. Charge transport and thermal properties of polyindole, polycarbazole and their derivatives / P. S. Abthagir, R. Saraswathi // *Thermochimica acta*. – 2004. – V. 424. – № 1-2. – P. 25-35.
80. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants / M. Omastová, M. Trchová, J. Kovářová, J. Stejskal // *Synthetic metals*. – 2003. – V. 138. – № 3. – P. 447-455.
81. Vibrational properties and structural studies of doped and dedoped polyindole by FTIR, Raman and EEL spectroscopies / H. Talbi, J. Ghanbaja, D. Billaud, B. Humbert // *Polymer*. – 1997. – V. 38. – № 9. – P. 2099-2106.
82. Pandey P. C. Polyindole modified potassium ion-sensor using dibenzo-18-crown-6 mediated PVC matrix membrane / P. C. Pandey, R. Prakash // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1998. – V. 46. – № 1. – P. 61-65.
83. Zhijiang, C. Study on the electrochemical properties of zinc/polyindole secondary battery / C. Zhijiang, H. Chengwei // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 24. – P. 10731-10736.
84. Talbi, H. FTIR and Raman spectroscopic investigations on the redox behaviour of poly (5-cyanoindole) in acidic aqueous solutions / H. Talbi, B. Humbert, D. Billaud // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 1998. – V. 54. – № 12. – P. 1879-1893.
85. Chagas, G. Nanostructured superhydrophobic films synthesized by electrodeposition of fluorinated polyindoles / G. R. Chagas, T. Darmanin, F. Guittard // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2015. – V. 6. – № 1. – P. 2078-2087.

86. Sivakkumar, S. R. Characterization of poly (indole-5-carboxylic acid) in aqueous rechargeable cells / S. R. Sivakkumar, N. Angulakshmi, R. Saraswathi // *Journal of applied polymer science*. – 2005. – V. 98. – № 2. – P. 917-922.
87. Label-free DNA detection based on a novel nanostructured conducting poly(indole-6-carboxylic acid) films / G. Nie, Y. Zhang, Q. Guo, S. Zhang // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – V. 139. – № 2. – P. 592-597.
88. M. Ghita Electrochemical Overoxidation of Polyindole and Its Cation Permselective Behavior / M. Ghita, D. W. Arrigan // *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*. – 2004. – V. 16. – № 12. – P. 979-987.
89. UV \pm vis and Raman spectroelectrochemical investigation of the redox behavior of poly(5-cyanoindole) in acidic aqueous solutions / H. Talbi, D. Billaud, G. Louarn, A. Pron // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2000. – V. 56. – № 4. – P. 717-728.
90. Minisha S. Reduced Graphene Oxide Supported TiO₂ and P(ANI-co-IN) Nanocomposite for Environmental Remediation: Degradation of Dye Pollutants from Toxic Rhodamine B / S. Minisha, P. Rajakani // *ChemistrySelect*. – 2023. – V. 8. – № 26. – P. e202300816.
91. Sankar, S. Copper alumina@ poly (aniline-co-indole) nanocomposites: synthesis, characterization, electrical properties and gas sensing applications / S. Sankar, A. George, M. T. Ramesan // *RSC advances*. – 2022. – V. 12. – № 27. – P. 17637-17644.
92. Novel carbon based bioactive nanocomposites of aniline/indole copolymer for removal of cationic dyes from aqueous solution: Kinetics and isotherms / M. Rouhi, M. M. Lakouraj, H. Tashakkorian, V. Hasantabar // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – V. 43. – № 5. – P. 2400-2410.
93. Mozaffari, S. Synthesis of polyindole nanoparticles and its copolymers via emulsion polymerization for the application as counter electrode for dye-sensitized solar cells / S. Mozaffari, J. Behdani, S. M. B. Ghorashi // *Polymer Bulletin*. – 2022. – V. 79. – № 8. – P. 6777-6796.

94. Synthesis and characterization of PANI and PANI-indole copolymer and study of their antimalarial and antituberculosis activity / Chaubisa P., Dharmendra D., Vyas Y. [et al.] // *Polymer Bulletin*. – 2024. – V. 81. – № 4. – P. 3333-3353.
95. Sankar, S. Copper alumina nanoparticles-reinforced poly(pyrrole-co-indole): characterization, dielectric properties and gas-sensing applications / S. Sankar, M.T. Ramesan // *Polymer Bulletin*. – 2024. – V. 81. – № 6. – P. 5237-5252.
96. Köleli, F. Preparation and SEESR-spectroscopic investigations of indole/pyrrole copolymers in aprotic medium / F. Köleli, Y. Arslanm, M. Düdükçü // *Synthetic metals*. – 2002. – V. 129. – № 1. – P. 47-52.
97. Dhanalakshmi K. Electrochemical preparation and characterization of conducting copolymers: poly (pyrrole-co-indole) / K. Dhanalakshmi, R. Saraswathi // *Journal of materials science*. – 2001. – V. 36. – № 17. – P. 4107-4115.
98. Lakourj, M. M. Conducting nanocomposites of polypyrrole-co-polyindole doped with carboxylated CNT: Synthesis approach and anticorrosion/antibacterial/antioxidation property / M. M. Lakourj, R. S. Norouzian, M. Esfandyar // *Materials Science and Engineering: B*. – 2020. – V. 261. – P. 114673.
99. Copolymers Based on Indole-6-Carboxylic Acid and 3,4-Ethylenedioxythiophene as Platinum Catalyst Support for Methanol Oxidation / T. Y. Wu, C. W. Kuo, Y. L. Chen, J. K. Chang // *Catalysts*. – 2015. – V. 5. – № 4. – P. 1657-1672.
100. Electrochemical copolymerization of indole and 3,4-ethylenedioxythiophene / J. Xu, G. Nie, S. Zhang, X. Han [et al.] // *Journal of materials science*. – 2005. – V. 40. – № 11. – P. 2867-2873.
101. Electrochemical Copolymerization of Indole and 3-Methylthiophene / Nie G., Han X., Zhang S. [et al.] // *Journal of applied polymer science*. – 2007. – V. 104. – № 5. – P. 3129-3136.
102. Wadatkar N. S. Exploring the electrical and complex optical properties of as-synthesized thiopheneindole conducting copolymers / N. S. Wadatkar, S. A. Waghuley // *Heliyon*. – 2019. – V. 5. – № 4.

103. Wadatkar N. S. Electrical investigation on thiophene–indole conducting copolymers as-synthesized through in situ chemical copolymerization route / N. S. Wadatkar, S. A. Waghuley // *Polymer Bulletin*. – 2020. – V. 77. – № 8. – P. 4181-4196.
104. Novel conductive magnetic nanocomposite based on poly (indole-co-thiophene) as a hemoglobin diagnostic biosensor: Synthesis, characterization and physical properties / M. Rouhi, M. Mansour Lakouraj, M. Baghayeri, V. Hasantabar // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. – 2017. – V. 66. – № 1. – P. 12-19.
105. Electrosynthesis and characterization of four electrochromic polymers based on carbazole and indole-6-carboxylic acid and their applications in high-contrast electrochromic devices / Kuo C. W., Hsieh T. H., Hsieh C. K. [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – V. 161. – № 14. – P. D782.
106. Kuo, C. W. Electrochromic characterizations of copolymers based on 4,4-bis(N-carbazolyl)-1,1-biphenyl and indole-6-carboxylic acid and their applications in electrochromic devices / C. W. Kuo, T. Y. Wu, M. W. Huang // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2016. – V. 68. – P. 481-488.
107. Erginer, M. Synthesis and characterization of a series of conducting polymers based on indole and carbazole / M. Erginer, B. USTAMEHMETOĞLU, E. Sezer // *Turkish Journal of Chemistry*. – 2022. – V. 46. – № 5. – P. 1677-1693.
108. Gipstein E. Polymerization and copolymerization of N-vinylindole and N-vinylmethyloindoles / E. Gipstein, W. A. Hewett // *Macromolecules*. – 1969. – V. 2. – № 1. – P. 82-85.
109. Copolymerization of terephthalaldehyde with pyrrole, indole and carbazole gives microporous POFs functionalized with unpaired electrons / Katsoulidis A. P., Dyar S. M., Carmieli R. [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1. – № 35. – P. 10465-10473.
110. Aşkın, T. Synthesis and characterization of highly conductive poly(indole-4-aminoquinaldine) copolymer / T. Aşkın, R. Suna Karatekin, M. Düdükçüv // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2022. – V. 33. – № 22. – P. 17923-17938.

111. Electrospun polyindole nanofibers as a nano-adsorbent for heavy metal ions adsorption for wastewater treatment / Z. Cai, X. Song, Q. Zhang, T. Zhai // *Fibers and Polymers*. – 2017. – V. 18. – № 3. – P. 502-513.
112. Amidoxime surface modification of polyindole nanofiber membrane for effective removal of Cr(VI) from aqueous solution / C. Zhijiang, S. Xianyou, Z. Qing, L. Yuanpei // *Journal of Materials Science*. – 2017. – V. 52. – № 9. – P. 5417-5434.
113. Nagashree, K. L. Carbon paste electrodes modified by Pt and Pt–Ni microparticles dispersed in polyindole film for electrocatalytic oxidation of methanol / K. L. Nagashree, N. H. Raviraj, M. F. Ahmed // *Electrochimica acta*. – 2010. – V. 55. – № 8. – P. 2629-2635.
114. Chauhan, N. Amperometric acetylcholinesterase biosensor for pesticides monitoring utilising iron oxide nanoparticles and poly (indole-5-carboxylic acid) / N. Chauhan, J. Narang, U. Jain // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2016. – V. 11. – № 2. – P. 111-122.
115. Polyindole and polypyrrole as a sustainable platform for environmental remediation and sensor applications / Thadathil A., Pradeep H., Joshy D. [et al.] // *Materials Advances*. – 2022. – V. 3. – № 7. – P. 2990-3022.
116. Ghita M. Dopamine voltammetry at overoxidised polyindole electrodes / M. Ghita, D. W. Arrigan // *Electrochimica acta*. – 2004. – V. 49. – № 26. – P. 4743-4751.
117. Ultrafast detection and discrimination of methanol gas using a polyindole-embedded substrate integrated waveguide microwave sensor / Kumar A., Wang C., Meng F.Y. [et al.] // *ACS sensors*. – 2020. – V. 5. – № 12. – P. 3939-3948.
118. Green approach to fabricate polyindole composite nanofibers for energy and sensor applications / Tebyetekerwa M., Wang X., Marriam I. [et al.] // *Materials Letters*. – 2017. – V. 209. – P. 400-403.
119. Marriam, I. Polyindole batteries and supercapacitors / I. Marriam, Y. Wang, M. Tebyetekerwa // *Energy Storage Materials*. – 2020. – V. 33. – P. 336-3559.
120. Choudhary, R. B. Robust electrochemical performance of polypyrrole (PPy) and polyindole (PIn) based hybrid electrode materials for supercapacitor application: A

review / R. B. Choudhary, S. Ansari, B. Purty // *Journal of Energy Storage*. – 2020. – V. 29. – P. 101302.

121. Cai, Z. J. Improved electrochemical performance of polyindole/carbon nanotubes composite as electrode material for supercapacitors / Z. J. Cai, Q. Zhang, X. Y. Song // *Electronic Materials Letters*. – 2016. – V. 12. – № 6. – P. 830-840.

122. Zhijiang, C. Electrochemical properties of electrospun polyindole nanofibers as a polymer electrode for lithium ion secondary battery / C. Zhijiang, S. Xingjuan, F. Yanan // *Journal of power sources*. – 2013. – V. 227. – P. 53-59.

123. Ryu K. S. Electrochemical performance of chemically synthesized oligo-indole as a positive electrode for lithium rechargeable batteries / K. S. Ryu, K. M. Kim // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2008. – V. 38. – № 4. – P. 477-482.

124. Pandey P. C. Electrochemical synthesis of polyindole and its evaluation for rechargeable battery applications / Pandey P. C., Prakash R. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – V. 145. – № 3. – P. 999.

125. Development of a sodium/electrospun poly (5-cyanoindole) nanofiber secondary battery system with high performance / Zhijiang C., Qing Z., Cong Z. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2017. – V. 231. – P. 15-18.

126. One-step template-free electro deposition of novel poly(indole-7-carboxylic acid) nanowires and their high capacitance properties / Ma X., Zhou W., Mo D. [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – № 5. – P. 3215-3223.

127. Effect of substituent position on electro deposition, morphology, and capacitance performance of polyindole bearing a carboxylic group / Ma X., Zhou W., Mo D. [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 176. – P. 1302-1312.

128. Porous poly (5-cyanoindole) electrode with high capacitance / Zhou W. Q., Huang D. L., Ma X. M. [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V. 1053. – P. 235-239

129. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of polyindole/Ag–CuO nanocomposites by reflux condensation method / M. Elango, M. Deepa, R. Subramanian, A. Mohamed Musthafa // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2018. – V. 57. – № 14. – P. 1440-1451.

130. Preparation, characterization and antibacterial activity of biodegradable polyindole/bacterial cellulose conductive nanocomposite fiber membrane / C. Zhijiang, Z. Cong, X. Ping, Q. Yunming // *Materials Letters*. – 2018. – V. 222. – P. 146-149.
131. Investigation of antibacterial, antifungal, and antioxidant activities in novel poly (DEAEMA-co-EMA)/polyindole composites / Korcan S. E., Soykan C., Tüfekçi B. [et al.] // *Polymer Engineering & Science*. – 2025.
132. Recent trends and advances in polyindole-based nanocomposites as potential antimicrobial agents: A mini review / Pradeep H., Bindu M., Suresh S. [et al.] // *RSC advances*. – 2022. – V. 12. – № 13. – P. 8211-8227.
133. Investigation of structural, morphological and antimicrobial properties of polyindole/Ag doped CeO₂ nanocomposites / M. Elango, R. Subramanian, M. Deepa, G. Saraswathy // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V. 26. – P. 3544-3551.
134. In Situ Synthesis of Exfoliated Ni(OH)₂ Nanosheets and AgNPs-Embedded Functionalized Polyindole-Based Ternary Hybrid Microspheres: A Z-Scheme Photocatalyst for the Sunlight-Driven Degradation of Organic Pollutants with Enhanced Antibacterial Efficacy / Singha K., Kumari G., Jagadevan S. [et al.] // *Langmuir*. – 2024. – V. 40. – № 31. – P. 16208-16225.
135. Indole-based polymer and its silver nanocomposite as advanced antibacterial agents: synthetic path, kinetics of polymerization and applications / Srivastava A., Singh P., Kumar R. [et al.] // *Polymer international*. – 2013. – V. 62. – № 2. – P. 210-218.
136. Synthesis and Physicochemical Properties of Poly (2-ethyl-3-methylindole) / Mustafin A. G., Latypova L. R., Andriianova A. N. [et al.] // *Macromolecules*. – 2020. – V. 53. – № 18. – P. 8050-8059
137. Goto, H. Synthesis and properties of polyaniline derivatives with liquid crystallinity / H. Goto, K. Akagi // *Macromolecules*. – 2002. – V. 35. – № 7. – P. 2445-2551.
138. The first report of polymerization and characterization of aniline bearing chiral alkyl group on ring via covalent bond; poly [(±)-2-(sec-butyl) aniline] / Modarresi-Alam

A. R., Amirazizi H. A., Movahedifar F. [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2015. – V. 1083. – P. 17-26.

139. 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.

140. Solar-energy photoconverters based on thin films of organic materials / Salikhov R. B., Biglova Y. N., Yumaguzin Y. M. [et al.] // Technical Physics Letters. – 2013. – V.39. – №.10. – P.854-857

141. The oxidation of aniline to produce “polyaniline”: a process yielding many different nanoscale structures / Tran H. D., D'Arcy J. M., Wang Y. [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – V.21. – № 11. – P.3534-3550.

142. Formation of nano-/microstructures of polyaniline and its derivatives / Luo C., Peng H., Zhang L. [et al.] // Macromolecules. – 2011. – V.44. – № 17. – P. 6899-6907

143. Poly (N-vinylcarbazole)(PVK) photoconductivity enhancement induced by doping with CdS nanocrystals through chemical hybridization / Wang S., Yang S., Yang C. [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V.104. – № 50. – P. 11853-11858.

144. Influence of copolymer composition on the properties of soluble poly(aniline-co-2-[2-chloro-1-methylbut-2 en-1-yl] aniline)s. / Latypova L.R., Andriianova A.N., Usmanova G.S. [et al.] // Polymer International. – 2023. – V.72. – №.4. – P.440-450.

145. Synthesis and investigation of polymers containing aniline and indole fragments / Usmanova G. S., Latypova L. R., Andriianova A. N. [et al.] // Materials Today Communications. – 2023. – V.36. – P. 106893.

146. Bhadra, S. Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline / S. Bhadra, N.K. Singha, D. Khastgir // Journal of applied polymer science. – 2007. – V.104. – №.3. – P.1900-1904.

147. Synthesis of N-alkyl-and N-alkenyl-substituted polyanilines. Properties and antibacterial activity study / Latypova L. R., Usmanova G. S., Vasilova L. Y. [et al.] // Journal of Polymer Research. – 2023. – V.30. – №8. – P. 315.

148. Improvement of conductivity of electrochemically synthesized polyaniline / S. Bhadra, S. Chattopadhyay, N.K. Singha, D. Khastgir // *Journal of applied polymer science*. 2008. – V.108. – №.1. – P.57-64.
149. Comparative study of polyaniline cast films prepared from enzymatically and chemically synthesized polyaniline / Cruz-Silva R., Romero-Garcia J., Angulo-Sanchez J.L. [et al.] // *Polymer*. – 2004. – V.45. – №.14. – P.4711-4717.
150. Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl) aniline] obtained with various dopants / Latypova L. R., Andriianova A. N., Salikhov S. M. [et al.] // *Polymer International*. – 2020. – V.69. – №.9. – P.804-812.
151. Shishov, M. A. Nanostructures of oligoaniline and polyaniline and their properties / M.A. Shishov, V.A. Moshnikov, I.Y. Sapurina // *Glass Physics and Chemistry*. – 2011. – V.37. – №.1. – P.106-110.
152. Synthesis and physico-chemical properties of (co) polymers of 2-[(2 E)-1-methyl-2-buten-1-yl] aniline and aniline / Andriianova A., Shigapova A., Biglova Y. [et al.] // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2019. – V.37. – №.8. – P.774-782.
153. Andriianova, A.N. Effect of structural factors on the physicochemical properties of functionalized polyanilines / A.N. Andriianova, Y.N. Biglova, A.G. Mustafin // *RSC advances*. – 2020. – V.10. – №.13. – P.7468-7491.
154. Nie, G. High performance electrochromic devices based on a polyindole derivative, poly(1H-benzo[g]indole) / G. Nie, L. Wang, C. Liu // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – V.3. – № 43. – P. 11318-11325.
155. A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process / A.M. Elgarahy, K.Z. Elwakeel, S.H. Mohammad, G. A. Elshoubaky // *Cleaner Engineering and Technology*. – 2021. – V.4. – P.100209.
156. Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: New insight / Singh A., Pal D. B., Mohammad A. [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2022. – V.343. – P.126154.

157. Ahmad K. Remediation of anionic dye from aqueous solution through adsorption on polyaniline/FO nanocomposite-modelling by artificial neural network (ANN) / K. Ahmad // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – V.360. – P.119497.
158. Ultrasonic assisted enhanced adsorption of methyl orange dye onto polyaniline impregnated zinc oxide nanoparticles: kinetic, isotherm and optimization of process parameters / Deb A., Kanmani M., Debnath A. [et al.] // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2019. – V.54. – P.290-301.
159. Usmanova, G. S. Removal of Anionic Methyl Orange Dye from Water by Poly [2-methyl-1 H-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.
160. 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. – P. e58166.
161. Efficient removal of methyl orange and alizarin red S from pH-unregulated aqueous solution by the catechol–amine resin composite using hydrocel lulose as precursor / Liu Q., Liu Q., Wu Z. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017. – V.5. – №.2. – P.1871-1880.
162. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H_2SO_4 activation and its adsorption behavior in aqueous solutions / Gerçel Ö., Özcan A., Özcan A.S., Gercel H.F. // *Applied surface science*. – 2007. – V.253. – №.11. – P.4843-4852.
163. Yu, Y. Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin / Y. Yu, Y.Y. Zhuang, Z.H. Wang // *Journal of colloid and interface science*. – 2001. – V.242. – №.2. – P.288-293.
164. Enhanced Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue From Aqueous Solution by Alkali- Activated Multiwalled Carbon Nanotubes / Ma J., Yu F., Zhou L., Jin L. [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2012. – V.4. – №11. – P.5749-5760.

165. Water sorption of acid-doped polyaniline powders and hollow fibers: equilibrium and kinetic response / Ostwal M. M., Qi B., Pellegrino J. // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2006. – V.45. – №17. – P.6021-6031.
166. Application progress of conductive conjugated polymers in electromagnetic wave absorbing composites / Lan D., Gao Z., Zhao Z. [et al.] // *Composites Communications*. – 2021. – V.26. – P.100767.
167. Facile high-yield synthesis of poly (aniline-co-m-sulfophenylenediamine) for cationic dye removal / Zhang K., Wang J., Wang Y. [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V.247. – P.50-58.
168. Magnetic poly (aniline co-5-sulfo-2-anisidine) as multifunctional adsorbent for highly effective co-removal of aqueous Cr (VI) and 2, 4-Dichlophenol / Q.S. Huang, C. Wang, W. Wei, B.J. Ni // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – V.387. – P.124152.
169. 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.
170. Mashkoo F, Facile synthesis of polypyrrole decorated chitosan-based adsorbent: Characterizations, performance, and applications in removing cationic and anionic dyes from aqueous medium / F. Mashkoo, A. Nasar // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – V.161. – P.88-100.
171. Facile synthesis of polyaniline@ UiO-66 nanohybrids for efficient and rapid adsorption of methyl orange from aqueous media / K. Mirzaei, E. Jafarpour, A. Shojaei, H. Molavi // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2022. – V.61. – №32. – P. 11735-11746.
172. Gas-sensing performance and operation mechanism of organic π -conjugated materials / Song R., Wang Z., Zhou X., Huang L. [et al.] // *ChemPlusChem*. – 2019. – V.84. – №9. – P.1222-1234.
173. Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review / I. Fratoddi, I. Venditti, C. Cametti, M.V. Russo // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2015. – V.220. – P.534-548.

174. Abdulla, S. Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection / S. Abdulla, T. L. Mathew, B. Pullithadathil // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2015. – V. 221. – P.1523-1534.
175. Room temperature ammonia gas sensor based on polyaniline/copper ferrite binary nanocomposites / Wang X., Gong L., Zhang D. [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2020. – V. 332. – P.128615.
176. Polymerization of new aniline derivatives: synthesis, characterization and application as sensors / Mustafin A. G., Latypova L. R., Andriianova A. N. [et al.] // *RSC advances*. – 2021. – V. 11. – № 34. – P.21006-21016.
177. The structural factors affecting the sensory properties of polyaniline derivatives / Andriianova A. N., Salikhov R. B., Latypova L. R. [et al.] // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2022. – V. 6. – № 14. – P.3435-3445
178. Humidity sensors based on polyaniline nanofibers / F.W. Zeng, X.X. Liu, D. Diamond, K.T. Lau // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2010. – V. 143. – № 2. – P.530-534.
179. In vitro and in vivo antimicrobial evaluation of graphene–polyindole (gr@ pin) nanocomposite against methicillin-resistant staphylococcus aureus pathogen / Shoeb M., Mobin M., Rauf M. A. [et al.] // *ACS omega*. – 2018. – V. 3. – № 8. – P.9431-9440.
180. Kausar, A. Aptitude of graphene oxide–silver in advance polymer nanocomposite: a review / A. Kausar, H. Ilyas, M. Siddiq // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2018. – V. 57. – № 4. – P.283-301.
181. Dastjerdi R. Review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties / R. Dastjerdi, M. Montazer // *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*. – 2010. – V. 79. – № 1. – P.5-180.
182. Mustafin, A.G. Synthesis and polymerization of 2-(1-methylbut-2-en-1-yl) aniline and its products modification / A. G. Mustafin, L. R. Latypova, A. N. Andriianova // *Polymer Testing*. – 2021. – V. 104. – P.107351.

183. Synthesis and characterization of N-substituted polyanilines and polyindoles and their antibacterial activity / Latypova L. R., Usmanova G. S., Vasilova L. Y. [et al.] // *Chemical Papers*. – 2023. – V. 77. – № 1. – P.473-483.
184. Synthesis of N-alkyl-and N-alkenyl-substituted polyanilines. Properties and antibacterial activity study / Latypova L. R., Usmanova G. S., Vasilova L. Y. [et al.] // *Journal of Polymer Research*. – 2023. – V. 30. – № 8. – P.315.
185. Шарафутдинов, В. М. Амино-Кляйзеновская перегруппировка при взаимодействии вторичных аллилхлоридов с ариламинами: дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук: 02.00.03 / Шарафутдинов В. М.– Уфа, 1982.– 143 с.
186. Взаимодействие 2-(1-метил-2-бутенил)анилинов в полифосфорной кислоте / Абдрахманов И. Б., Мустафин А. Г., Шарафутдинов В. М. // *Изв. АН СССР. Сер. химич.* – 1985. – № 4. – С. 839-842.
187. Comparison of the adsorption efficiency of cationic (Crystal Violet) and anionic (Congo Red) dyes on *Valeriana officinalis* roots: Isotherms, kinetics, thermodynamic studies, and error functions / M. Akdemir, B. Isik, F. Cakar, O. Cankurtaran // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – V. 291. – P.126763.
188. A comparative examination of the adsorption mechanism of an anionic textile dye (RBY 3GL) onto the powdered activated carbon (PAC) using various the isotherm models and kinetics equations with linear and non-linear methods / M. Açıkyıldız, A. Gürses, K. Güneş, D. Yalvaç // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 354. – P.279-284.
189. The interaction of piperylene and its chlorine derivatives with aromatic amines / A. G. Mustafin, V. M. Sharafutdinov, I. B. Abdrakhmanov, Y. S. Zimin // *Butlerov Communications*. – 2019. – V. 58. – № 4. – P.22-23.