УДК 544.18, 541.6

**C-C-сопряжение полимерных цепей в тонких пленках окисленного полипиррола, допированного анионами BF4- и PF6-. Квантово-химическое моделирование**.

Т. С. Зюбина*a,*\*, А. С. Зюбин*a*, О. И. Истакова*a*, Н.В. Талагаева*a*, М. А. Воротынцев*a,b*, Д. В. Конев*a*

a Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, пр-т академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия  
bИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-кт, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: [zyubin@icp.ac.ru](mailto:zyubin@icp.ac.ru)

На уровне ωB97XD/6-31G(d,p) рассчитано взаимодействие между цепочками олигопиррольных комплексов с сильными акцепторами (BF4- и PF6-) , возникающими в тонких пленках вблизи электрода. В присутствии воды и аниона энергетически выгодна потеря протонов изомером, образованным в результате слипания концами полипиррольных фрагментов, что приводит к удлинению цепочки. ИК-маркерами слипания могут служить С-С колебания в области 1700-1740 см-1, которые в удлиненной цепочке близки к области колебаний H3O-фрагмента.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, электроактивные материалы, сопряженный полимер, электрополимеризация, полипиррол, структура олигопиррольных комплексов.

Рассматриваемые нами соединения относятся к классу проводящих полимеров и являются квазиодномерными проводниками. Благодаря этим свойствам они актуальны в качестве основного компонента электрохимических сенсоров, химических источников энергии, электрохромных устройств, светодиодных дисплеев LED, актуаторов, протекторов коррозии, адсорбентов и биомедицинских устройств, осуществляющих доставку лекарственных веществ в организм. Для пленок толщиной в пределах субмикронного диапазона (10–30 нм), полученных при низкой температуре в условиях, способствующих медленному осаждению, наблюдаются квазипараллельные электроду слои с очень плоской поверхностью. В этом случае обеспечивается более регулярная ориентация полимерных цепей, а, следовательно, и большая проводимость пленок. Важной особенностью внутренней структуры этой пленки является наличие вблизи поверхности электрода «компактного слоя», в пределах которого возникает вероятность появления специфически ориентированных фрагментов цепей, которые приводят к почти безбарьерным межцепным взаимодействиям, изучению и моделированию которых посвящена эта работа.

Расчеты были выполнены в рамках кластерного приближения с использованием гибридного функционала плотности с учетом дисперсионного взаимодействия на уровне ωB97XD, с валентно-двухэкспонентным базисом 6-31G(d,p), включающим поляризационные функции в рамках программного комплекса GAUSSIAN-9. В этом подходе полипиррол моделировался цепочками (NC4H3)m (далее для сокращения называемыми PPym), включающими от m= 4 до m= 16 пятичленных циклических фрагментов PPy .Концы цепочек закрыты водородами [H(PPym)H]. Сравнительные расчеты в присутствии растворителя (ацетонитрила , CH3CN.) проведены методом SCRF используя модель поляризуемой сплошной среды PCM в рамках формализма интегрального уравнения IEFPCM. Однако, качественных изменений структуры, спектров и относительной энергии изомеров учет растворителя не дал (данные с учетом растворителя ниже отмечены индексом "s"). Расчеты проводили с полной оптимизацией геометрии без ограничений по симметрии, При анализе относительных энергий отрицательные значения ΔSCF, ΔZPE, ΔH298 свидетельствуют о том, что образование комплекса является экзотермическим. Отрицательное значение ΔG298 подтверждает, что реакция объединения термодинамически выгодна при нормальных условиях.

Расчеты показывают, что анионы (A= BF4и PF6 )сохраняют свою структуру в полимерной матрице и находятся в плоскости слоев между цепями PPy, что соответствует экспериментальным результатам. Расстояния между плоскостями зависят от взаимной ориентации цепей и равны 3.0-3.5 Å. Эти значения коррелируют со средними значениями 0.341 нм, найденными экспериментально для расстояний между слоями планарных цепией PPy. Наличие слоистой структуры может служить предпосылкой к слипанию соседних плоских цепей.

Рассмотрим комплексы, полученные из цепочек, которые лежат в соседних параллельных плоскостях, но повернуты на 180º относительно друг друга (такое положение электростатически наиболее выгодно для объединения). В Таблице приведены колебательные спектры поглощения , относительные энергии различных структур в реакции объединения H(PPy4\_A)H+H(PPy4\_A)H →H(PPy4\_A)H•H(PPy4\_A)H →[H(PPy4\_A)H]2 , где A=BF4 и расстояния (C-C) между связывающимися (соседними с азотом) атомами углерода концевых фрагментов цепочки PPy4. Согласно расчетам две цепочки-мономера H(PPy4\_ BF4)H (структура **1 )**  могут практически безбарьерно образовать комплекс H(PPy4\_ BF4)H•H(PPy4\_ BF4)H определенного вида (структура **2**). Преодолевая барьер 0.3(ΔSCF) эВ для A= BF4  (и 0.2 эВ для A=PF6), комплекс со структурой **2** переходит в структуру **3**  димера [H(PPy4\_ BF4)H]2, лежащую на энергетической шкале на 0.2(ΔG) эВ (0.4 эВ для A=PF6) ниже.

В комплексах H(PPy4\_A)H•H(PPy4\_A)H со структурой **2**  рассчитанное наименьшие расстояния между атомами углерода C-C равно 3.0 Ǻ (2.9 Ǻ для A=PF6). При замыкании двух цепей с образованием димера [H(PPy4\_A)H]2 (структура **3)** расстояние между ближайшими к азоту атомами углерода краевых фрагментов PPy-цепочки уменьшается до 1.59-1.62 Ǻ. При этом из трехкоординированных (sp2) образуются четырехкоординированные (sp3) атомы углерода, что отражается в спектре появлением заметных полос в области 1700-1740 см1, отвечающих C- C и N-H колебаниям соседних с образовавшейся связью фрагментов NC4H3. Интенсивность этих полос составляет 40-45% от максимального значения интенсивности спектра. C-C сопряжение для A=PF6  энергетически немного более выгодно, чем для A=BF4. Учет влияния ацетонитрила в качестве растворителя на энергетической шкале меняет относительное положение комплекса по сравнению сдимером лишь на 0.1 и 0.2 эВ для A=BF4 и PF6, соответственно. Заметного смещения характерных полос в области 1700-1740 см -1 не происходит, однако, интенсивность этих полос уменьшается в присутствии растворителя на 20% и составляет 20-25% от максимального значения интенсивности спектра.

После сцепления катион-радикалы теряют два протона, при этом расстояния между сцепленными атомами углерода уменьшаются с 1.6 Å до 1.4 Å. Полимеры H(PPy8\_2A)H, H(PPy12\_3A)H, H(PPy16\_4A)H, которые образованы сцеплением фрагментов H(PPy4\_A)H и H(PPy4\_A)H , H(PPy4\_A)H и H(PPy8\_2A)H, H(PPy8\_2A)H и H(PPy8\_2A)H с последующей потерей двух протонов, образуют изогнутые квазиплоские структуры (фрагменты спиралей), лежащие на энергетической шкале близко (в пределах 0.5 эВ) или даже ниже (на 0.6-1.0 эВ) структур в форме меандра. Чем длиннее цепь, тем энергетически выгоднее ее изогнутый вариант по сравнению с меандром.

Однако для роста цепей существенным является момент потери протона. Его мы и рассмотрим подробно на примере димера [H(PPy4\_BF4 )H]2 (см таблицу). При взаимодействии двух фрагментов H(PPy4\_A)H (структуры **1** и **2**) с образованием структуры **3** в области 1700-1740 см-1 возникает пик с заметной интенсивностью (Таблица). Эти колебания в основном связаны с колебаниями атомов водорода и углерода во фрагментах цепи, прилегающих к фрагментам, содержащим четырехкоординированный атом углерода. Присутствие воды (cредняя энергия присоединения которой равна 0.15(ΔG) эВ в (H(PPy4\_BF4 )H)22H2O (структура **4**) и (H(PPy4\_BF4 )H)24H2O (структура **6**)) не приводит к переходу протона от цепи к воде. Изомер с протонами на углеродах (структура **4**, С-С=1.59 Å) на энергетической шкале расположен на 1.6 эВ ниже, чем изомер с фрагментами H3O ( [H(PPy8\_2BF4)H]2H3O, структура **5**, С-С=1.42 Å). Для изомера **4** характерны колебания С-С в области 1728 см-1, , а для изомера **5** - колебания H3O в областях 1755 и 2969 см-1 (аналогично для структур **6** и **7**).

В отличие от воды, появление вблизи цепи двух дополнительных фрагментов BF4 приводит к диаметрально противоположной картине. Каждый из фрагментов BF4  в структуре [H(PPy4\_BF4 )H]2•2(H2O)•2(BF4) (структура **8**, **C-C=1.55**) несет на себе заряд Q(BF4)= -0.7e. В этом случае изомер (H(PPy8\_2BF4 )H)•[(H3O)•(BF4)]2 (структура **9**, **C-C=1.38**), в котором протоны переходят к воде, образуя фрагмент (H3O BF4)2 (Q(H3O)= +0.7e, Q(BF4)= -0.7e), расположен на энергетической шкале на 1.9 (ΔG) эВ ниже изомера [H(PPy4\_BF4 )H]2•2(H2O)•2(BF4) (структура **8**, **C-C=1.55**). Для структуры **8** характерны интенсивные C-C колебания в области 1702 и 1708 см-1 , а для структуры **9** - интенсивные колебания фрагмента H3O в области 1769 и 2797 см-1 и малоинтенсивные колебания C-C в области 1709, 1718 см-1.

Аналогично, структура 10 ([H(PPy4\_BF4 )H]2•4(H2O)•2(BF4) , C-C=1.55Ǻ),лежит на энергетической шкале на 1.8 эВ выше структуры **11** ([H(PPy8\_2BF4)H]• [(H5O2)•(BF4)]2, C-C=1.43Ǻ). Для структуры **10** характерны интенсивные C-C колебания в области 1701 - 1734 см-1 , в которые встраиваются колебания воды в области - 1724 см-1 . Для структуры **11** характерны - интенсивные колебания фрагмента H5O2 в области 1805, 1885 и 2424 см-1  .

На основании расчетов структуры и ИК-спектров комплексов полипиррольной цепочки с анионами BF4- и PF6- можно заключить, что ИК-маркером сцепления полипиррольных цепей в «компактном слое», является интенсивный пик C-C колебаний в области 1700-1740 см-1, обусловленный образованием четырехкоординированного атома углерода (sp3) и исчезающий при потере цепью двух протонов. При этом цепи структурно переходят из одного слоя в другой, что может обеспечить увеличение проводимости не только вдоль, но и поперек слоя. Энергетически наиболее выгодны сцепления между концами коротких цепей, наименее выгодны объединения длинных цепей.

Работа выполнена в ВЦ ФИЦ ПХФ и МХРАН по теме государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

Таблица . Структуры, относительные энергии (в эВ), расстояния (в Å) между контактирующими атомами углеродов, ИК спектры поглощения для двух фрагментов H(PPy4\_ BF4)H. Минимальный энергетический путь дан в зависимости от расстояния C-C между контактирующими ближайшими к азоту атомами углерода концевых фрагментов цепи. В скобках приведены интенсивности колебаний обсуждаемых в тексте колебаний.\*)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **N** | **H, B,  C,  N,  F,** | |
| **1** | **2(H(PPy4\_BF4 )H)**  +  0**,** *0*, **0, 0**  0s**,** *0*s, **0**s**, 0**s | PPy4B1M6a1_ir |
| **2** | **H(PPy4\_BF4)H•H(PPy4\_BF4)H**  C-C=3.01, 2.93s  -0.63, *-0.62*, **-0.61**, **0.11**  -0.50 s**,** *-0.42* s, **-0.43**s**, 0.37**s | PPy8mB2_wB_hh_1_ACN_ir |
| **3** | **(H(PPy4\_BF4 )H)2**  C-C=1.59, 1.59s  -1.06**, -***0.96*, **-0.98, -0.22**  -1.05s**,***-0.85s*, **-0.89s, -0.02**s | **PPy8mB2_wB_hh_r2_ir**  **1704.05 (644.91) С-С**  **1736.06 (607.90) С-С** |
| **2**→**3** | **H(PPy4\_BF4)H•H(PPy4\_BF4)H → (H(PPy4\_ BF4)H)2**  TS**=** -0.35**,** C-C=2.19 | PPy8mB2_wB_hh_M_tot_ener |
| **4** | **(H(PPy4\_BF4 )H)22H2O**  C-C=1.59,  0.0**,** *0.0*, **0.0, 0.0** | **1703.47 (614.43) C-C, H-N**  **1728.47 (712.55) C-C** |
| **5** | **(H(PPy8\_2BF4 )H) 2H3O**  C-C=1.42,  1.63**,** *1.58*, **1.55, 1.59** | **1752.82 (153.94) H3O**  **1755.86 (294.78) H3O**  **2963.88 (593.69) H3O**  **2969.30 (1923.93) H3O** |
| **6** | **(H(PPy4\_BF4 )H)24H2O**  C-C=1.59  0.0**,** *0.0*, **0.0, 0.0** | **1701.73 (198.92) H2O**  **1725.66 (661.03) C-C** |
| **7** | **(H(PPy8\_2BF4 )H)2(H5O2)**  C-C=1.45  1.31**,** *1.27*, **1.22, 1.27** | **1725.60 ( 399.78) H5O2**  **1806.49 (149.36) H5O2**  **1918.99 (1325.65) H5O22**  **1920.64 (1584.09) H5O2** |
| **8** | **[H(PPy4\_BF4 )H]2•2(H2O)•2(BF4)**  C-C=1.55  1.70*1.72*, **1.72, 1.86** | **1702.48 (813.43) C-C**  **1708.15 (584.58) C-C** |
| **9** | **(H(PPy8\_2BF4 )H)•[(H3O)•(BF4)]2**  C-C=1.38  0.0**,** *0.0*, **0.0, 0.0** | **1709.43 106.10 C-C,N-H**  **1718.33 175.15 C-C,N-H**  **1768.77 201.97 H3O**  **2796.81 828.09 H3O** |
| **10** | **[H(PPy4\_BF4 )H]2•4(H2O)•2(BF4)**  **,** C-C=1.54  1.61**,** *1.78*, **1.80, 1.82** | **1701.64 667.61 C-C,H2O**  **1705.80 407.68 C-C, N-H**  **1710.99 869.38 C-C,H2O**  **1723.81 104.21 H2O**  **1734.78 325.80 C-C, N-H**  **2881.56 1128.37 C-H-O** |
| **11** | **[H(PPy8\_2BF4)H]• [(H5O2)•(BF4)]2**  C-C=1.43  0.0**,** *0.0*, **0.0, 0.0** | **1805.20 625.90 H5O2**  **1885.04 277.79 H5O2**  **2424.30 1180.91 H5O2** |

\*) SCF - энергия самосогласования (простой шрифт), ZPE - энергия нулевых колебаний (курсив), H - тепловая энтальпия (полужирный шрифт), - G - тепловая свободная энергия при нормальных условиях (1 атм., 20°С, полужирный подчеркнутый). Индексом "s" отмечены расчеты с учетом влияния растворителя.

**C-C coupling of polymer chains in thin films of oxidized polypyrrole doped by BF4- and PF6- anions. Quantum chemical modeling**.

T.S. Zyubina*a,*\*, A.S. Zyubin*a*, O.I. Istakova*a*, N.V. Talagaeva*a*, M.A. Vorotyntev*b*, D.V. Konev*a,*\*

a Federal Research Center of Problems of Chemical Physics & Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia   
bFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia  
\*e-mail: [zyubin@icp.ac.ru](mailto:zyubin@icp.ac.ru)

At the ωB97XD/6-31G(d,p) level, the interaction between chains of oligopyrrole complexes with strong acceptors (BF4- and PF6-) in thin films near the electrode was calculated. The loss of protons by the isomer formed as a result of the adhesion of the ends of polypyrrole fragments is energetically favorable and leads to chain elongation in the presence of water and anion. IR markers of adhesion can be C-C vibrations in the region of 1700-1740 cm-1, which turn into vibrations of the H3O fragment in an extended chain.

Keywords: quantum chemical modeling, density functional, electroactive materials, conjugated polymer, electropolymerization, polypyrrole, oligopyrrole complexes.