

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

№ 9

1968

УДК 541.64:678.67

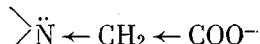
КУБОВЫЙ ПОЛИМЕР — ПОЛИИНДИГО

А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. Н. Зеленецкий

К настоящему времени синтезирован целый ряд полимеров с системой сопряжения (ПСС), обладающих различными физико-химическими свойствами, в том числе и способностью к электронному обмену [1].

Значительный интерес представляет синтез электронно-обменного полимера, основное звено которого имело бы строение кубового красителя, т. е. соединения, имеющего низкий окислительно-восстановительный потенциал. Восстановленная форма такого полимера должна быть растворимой и, кроме того, она легко должна регенерировать полисопряженную окисленную форму. Способность к обратимым переходам подобного рода создала бы новые возможности переработки ПСС, что является чрезвычайно актуальным. Нами в качестве представителя кубовых полимеров было синтезировано полииндиго [2, 3]. Другой представитель кубовых полимеров — полииндофенин почти одновременно синтезирован за рубежом [4]. Сюда же следует отнести и полихинондиоксины, полихинонтиазины и полихинонтиооксины [5], хотя последние и имеют несколько более высокие значения окислительно-восстановительных потенциалов. Выбор полииндиго в качестве объекта синтеза был обусловлен многообразием свойств модели — индиго синего. Кроме указанной легкости окислительно-восстановительных переходов, индиго обладает фотопроводимостью; оно образует комплексы с переносом заряда (КПЗ), соли и хелаты. Интересной является способность индиго переходить в дегидроиндиго, которое обладает более высоким, чем у *n*-бензохинона окислительно-восстановительным потенциалом [6]. Стабильные серные эфиры лейко-индиго также легко растворимы в воде. Все эти свойства звена в сочетании со свойствами ПСС (полупроводниковые, магнитные и т. д.), сконцентрированные в одной системе, представляют несомненный интерес.

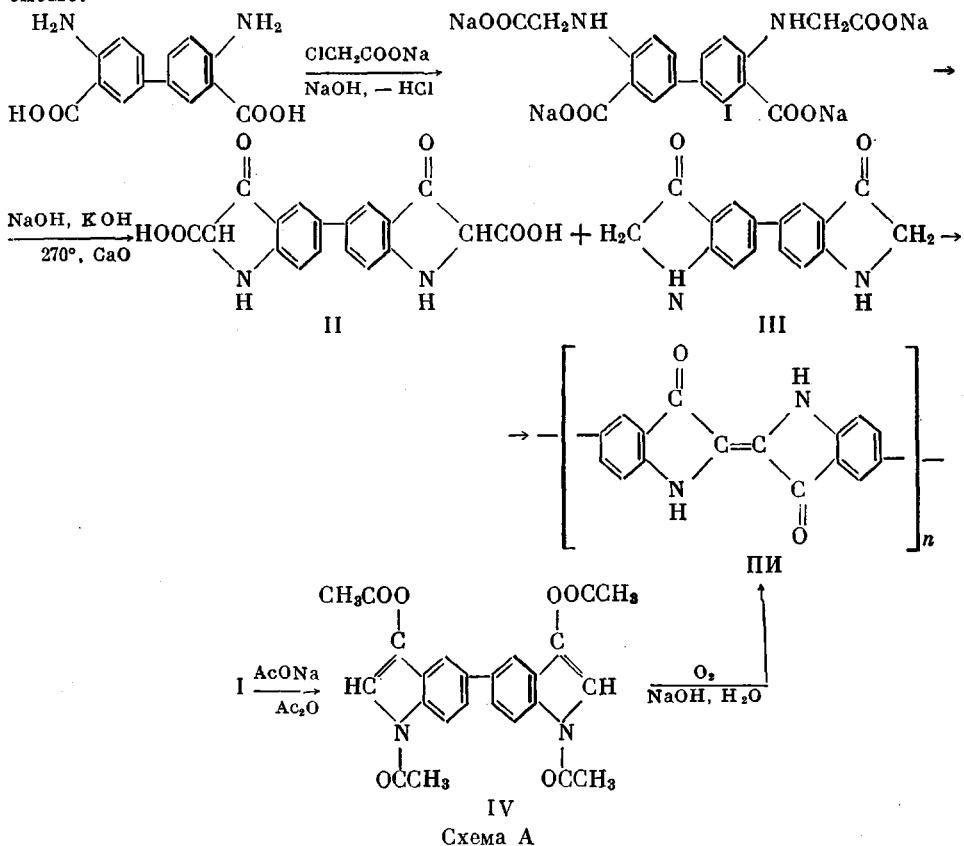
В литературе известны попытки синтеза аналогов индиго из бифункциональных соединений на основе известного метода Гоймана [7], в частности из бензидинидикарбоновой кислоты (БДК). Однако в то время не предполагали даже возможность синтеза полимерного продукта. Авторы ранних работ не указывали условий получения исходной бензидин-3, 3'-дикарбокси-N,N'-диуксусной кислоты (I), ее характеристики как исходного продукта и условий проведения щелочного плава. Реакция окислительной конденсации, приводящая к конечному продукту, вообще не изучалась. Все эти факторы, однако, имеют чрезвычайно важное значение вследствие протекания побочных процессов на всех стадиях синтеза полииндиго. Так, при взаимодействии бензидина с Na-солью хлоруксусной кислоты с количественным выходом получается нециклизующийся продукт диалкилирования по одной NH₂-группе [8], по-видимому, вследствие положительного индукционного эффекта карбоксилат-иона



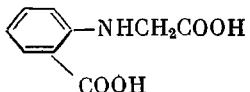
Проведение реакции метиленкарбоксилирования бензидина в нейтральной среде или без растворителя [7] должно, исходя из аналогии с анилином, давать бис-фенилглицин с очень низким выходом вследствие низкой константы равновесия этой реакции. К тому же нейтральная среда лишь уменьшает, но не исключает возможность протекания реакции несимметричного замещения [9].

Обсуждение результатов

Получение мономеров. Синтез полииндиго мы проводили по схеме:

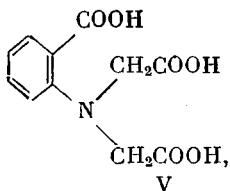


с замыканием индоксилового цикла с помощью щелочного плавления, а также действием уксусного ангидрида и ацетата натрия. Получение мономеров было кратко описано нами в предыдущих сообщениях [10], однако мы считаем необходимым остановиться на нем подробнее. Известно [9], что *o*-карбоксифенилглицин получают из эквимольных количеств



натриевых солей атраниловой иmonoхлоруксусной кислот в концентрированном водном растворе. Na-солей атраниловой и monoхлоруксусной кислот в концентрированном водном растворе. При этом кислая Na-соль выпадает в осадок, способствуя смещению равновесия реакции в сторону образования конечного продукта. Кроме того, проведение реакции с солями способствует, увеличению ее скорости вследствие изменения отрицательных индукционного ($-I$) и мезомерного ($-M$) эффектов на положительные при замене *o*-карбоксильной группы на карбоксилат-ион, что способствует локализации *p*-пары на азоте. При проведении реакции в

нейтральной среде продукт алкилирования образуется с малым выходом вследствие низкой константы равновесия реакции. Основной побочной реакцией является реакция дизамещения с образованием анилдиуксусной кислоты V [11]



вызванная положительным эффектом заместителя, описанным выше. Стерический эффект *o*-карбоксильной группы и ее индукционное влияние (*I*- и *M*-эффекты) в продукте замещения значительно уменьшают влия-

ние заместителя по сравнению, например, с анилином; тем не менее побочная реакция имеет место. Можно полагать, что значительный объем *o*-карбоксилат-иона при проведении реакции в щелочной среде также, несмотря на положительные *I*- и *M*-эффекты, будет способствовать подавлению побочной реакции.

При увеличении концентрации хлорацетата натрия или кипячении нейтрального раствора *o*-карбоксифенилглицина сmonoхлоруксусной кислотой выход V становится значительным [11]. При получении фенилглицина из анилина и monoхлоруксусной кислоты в отсутствие щелочей эту побочную реакцию подавляют значительным избытком амина, что одновременно способствует смещению равновесия. Однако при получении дифункционального соединения такая возможность отсутствует и, как указано выше, приводит к образованию лишь не-

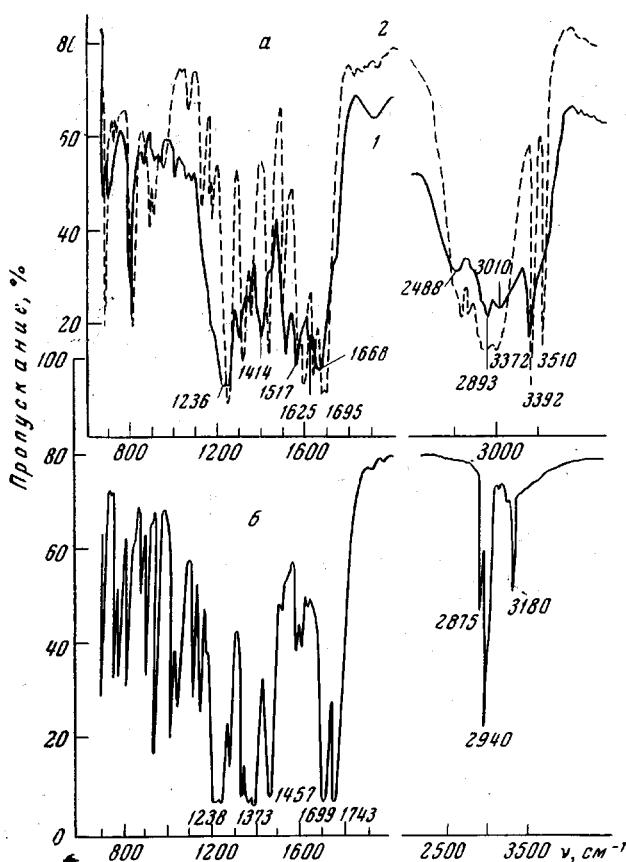


Рис. 1. ИК-спектры исходных соединений (спектрофотометр ИКС-14, таблетки с КВг, концентрация 2 мг/400 мг):

а: 1 — бензидин-3,3'-дикарбоновая-*N,N'*-диуксусная кислота;
2 — бензидин-3,3'-дикарбоновая кислота; б — бис-ацетил-

акетоксигидан. Учитывая возможность двойного алкилирования по одной аминогруппе, мы стремились к снижению температуры реакции и небольшому избытку натриевой соли monoхлоруксусной кислоты (избыток последней необходим, чтобы обеспечить замещение обеих аминогрупп БДК). Однако при снижении температуры и проведении реакции с насыщенными растворами солей БДК и monoхлоруксусной кислоты (соотношение реагентов 1 : 2,2; 40°, 100 час.) образуется с количественным выходом бензидин-3,3'-дикарбокси-*N*-уксусная ки-

слота — продукт монозамещения БДК (найдено, % : N 8,50; $C_{16}H_{14}N_2O_6$, вычислено, % : N 8,46, т. пл. 209—210° (с разл.), кислотное число 515 мг КОН/г, вычислено 510 мг/г). Анализ продукта и кислотное число после переосаждения из 15 %-ной соляной кислоты не изменились. В крепкой соляной кислоте продукт довольно хорошо растворим, что использовалось в дальнейшем для очистки I от него, как от примеси. Характеристика продукта по данным элементарного анализа и кислотному числу являлась достаточно полной для определения порядка замещения по обеим аминогруппам БДК, так как известно [11], что в V третья карбоксигруппа настолько слаба, что не может быть оттитрована как кислотная на холду в водном растворе. Проведение реакции в тех же условиях с добавлением двух эквивалентов соды приводило к образованию средней соли I, однако выход при этом не превышал 30% вследствие значительной растворимости ее в воде. Повышение температуры до 90° и уменьшение концентрации реагентов более, чем в три раза (от 3,5 до 1 моль/л по БДК) позволили получить I с высоким выходом. Продукт имеет желтую окраску, он растворим в водных растворах щелочей и ацетата натрия, в ледяной уксусной кислоте, уксусном ангидриде, диметилформамиде (ДМФА), при нагревании слабо растворим в спирте, нерастворим в разбавленных кислотах, концентрированной соляной кислоте.

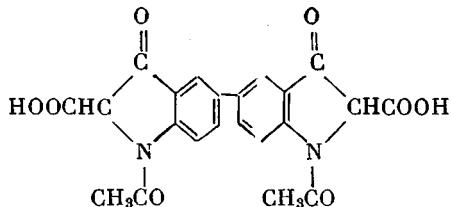
ИК-спектр I приведен на рис. 1, a. Сравнение со спектром БДК показывает исчезновение полос первичной аминогруппы при 3510 и 3392 cm^{-1} и появление полосы валентных колебаний свободной вторичной аминогруппы при 3372 cm^{-1} . Полоса 2893 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям CH_2 -группы; полосы при 3010 и 2488 cm^{-1} , по-видимому, отвечают валентным колебаниям OH карбоксильной группы. Полоса валентных колебаний C=O-группы (1688 cm^{-1}) в спектре I лежит ниже соответствующей полосы (1690 cm^{-1}) в БДК. Такое смещение можно объяснить образованием внутримолекулярных хелатных связей между соседними карбоксильными группами I. Следует отметить изменение интенсивности полосы при 1625 cm^{-1} (в спектре БДК 1636 cm^{-1}), отражающее закономерное изменение полосы δN—H при переходе от первичной к вторичной аминогруппе и появление дополнительных полос: при 1517 cm^{-1} , обусловленной взаимодействием деформационных колебаний N—H вторичного ароматического амина с валентными колебаниями C—N, и полосы при 1414 cm^{-1} , отвечающей возмущенному присутствием соседней COOH-группы деформационному колебанию CH_2 -группы, причем полоса при 1436 cm^{-1} в спектре БДК (скелетные колебания C—C бензола) проявляется, как плечо, перекрывающее этой полосой. Полоса 1236 cm^{-1} обусловлена, по-видимому, валентными колебаниями C—O, а полоса 1296 cm^{-1} — валентными колебаниями C—N. Полосы в области 700—1000 cm^{-1} , отвечающие деформационным колебаниям замещенного бензола, и полоса 1564 cm^{-1} сопряженных бензольных колец присутствуют в спектрах обоих соединений. Следует подчеркнуть полное отсутствие в спектре I полос, отвечающих поглощению первичной аминогруппы. Таким образом, ИК-спектр отчетливо указывает на образование симметричного монозамещенного по каждой аминогруппе продукта I. Качественные реакции на первичную аминогруппу, как оказалось, не показательны для I.

Щелочный плав. Проведение щелочного плава натриевой соли с одинаковым количеством плавленых NaOH и KOH при 275° в течение 1,5 час. дает полимерный краситель с выходами, не превышающими 15% (получение полииндиго см. ниже) *. Наилучший выход полимера (35%) получен при проведении плава при 270° в вакууме в присутствии CaO и BaO за то же время. Повышение температуры ведет к резкому понижению выхода полимера. Так, при проведении плава при 300° (2 часа)

* Вследствие невозможности выделения легкоокисляющегося длиндоксила основным критерием при выборе режима щелочного плава являлся выход полимерного индиго.

краситель практически отсутствует в продуктах окисления плава. Щелочное плавление кислых натриевых солей I, аналогичное общему методу получения индиго [12], не приводит к образованию полимера. Нами было найдено, что кислая соль при нагревании в капилляре разлагается в интервале 270—300°, в то время как средняя соль не изменяется до 315°.

Тетраацетильное производное дииндоксила (бис-ацетилацетоксииндол). Для детального исследования реакции поликонденсации необходим был стабильный к окислению индивидуальный исходный продукт. Мы попытались получить по аналогии с получением ацетилацетоксииндола тетраацетильное производное дииндоксила (IV) кипячением I с ацетатом натрия и уксусным ангидридом. Конденсация IV в полииндиго не представляла бы трудностей вследствие необычайной легкости его гидролиза в щелочной среде. Нами использовалось соотношение I : CH₃COONa : (CH₃CO)₂O = 1 : 4 : 12. Значительный избыток ацетата натрия вел к уменьшению выхода IV. Оптимальное время реакции 1,5—2 часа. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции вплоть до 4 час. не приводило к увеличению выхода продукта; при более длительном проведении выход понижался. На основании этих наблюдений можно сделать вывод, что образование IV протекает значительно медленнее, чем образование диацетилпроизводного индоксила [13], и что в ходе реакции под действием CH₃COO⁻ продукт разлагается. Была предпринята попытка провести циклизацию с более мягким основным агентом — пиридином, способным связывать выделяющуюся кислоту. Мы нашли, что смесь пиридин — уксусный ангидрид в соотношении 1 : 1 при кипении в течение 8 час. дает после перекристаллизации из бензола IV с выходом 20%, причем в остатке присутствует продукт, также образующий зеленый краситель при добавлении его в щелочной раствор. По аналогии с [14] можно предположить, что этот продукт представляет собой N,N'-диацетилдииндоксил-2,2'-дикарбоновую кислоту:



Такой агент циклизации не применялся ранее для получения производных индоксила и, по-видимому, его применение будет целесообразно для получения производных, частично растворимых в воде. Тетраацетилдииндоксил после вторичной перекристаллизации из циклогексана представлял собой белый порошок с т. разл. 211—212°, растворимый на холода в диоксане, пиридине, ДМФА, диметилсульфоксиде (ДМСО), циклогексаноне; при нагревании — в бензole, ацетоне и некоторых других. В УФ-спектре IV имеется сильная полоса при 265 мкм ($\epsilon=35\,400$). ИК-спектр IV (рис. 1, б) имеет полосы νC=O сложно-эфирной группы при 1743 см⁻¹, νC=O амида при 1699 см⁻¹, при 1457 и 1373 см⁻¹ — симметричные и асимметричные деформационные колебания C—CH₃-группы, полосы при 1238 см⁻¹ валентных колебаний C—O, 2940 и 2875 см⁻¹ — валентных колебаний CH₃, полосу при 3180 см⁻¹ — νCH пиррола, и ряд полос в областях 700—1150 и 1500—1600 см⁻¹, отвечающих деформационным колебаниям бензольного и пиррольного (индольного) циклов. В спектре полностью отсутствуют характеристическое поглощение карбоксильной группы (область 2500—3000 см⁻¹) и полоса валентных колебаний NH.

Реакция окислительной поликонденсации. Реакцию окислительной поликонденсации проводили в водно-щелочной среде в присутствии окислителя (O₂ или o-нитробензойной кислоты). Продукты

щелочного плава, содержащие дииндоксилкарбоновую-2,2'-кислоту (декарбоксилирующуюся в щелочном растворе в дииндоксил) и дииндоксил (II и III, см. схему А), окислялись непосредственно, давая полимер сине-зеленого цвета. В случае IV окислению предшествует его гидролиз, проходящий с большой легкостью и приводящий к образованию дииндоксила. Механизм окисления индиго до сих пор не изучался, однако ряд данных позволяет предположить следующую схему поликонденсации, для простоты показанную для одной половины молекулы:

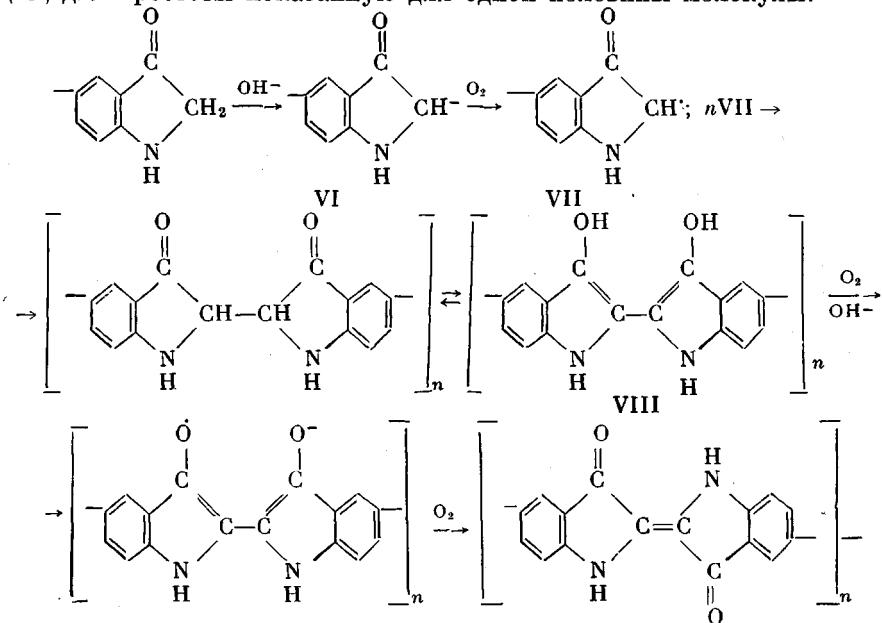
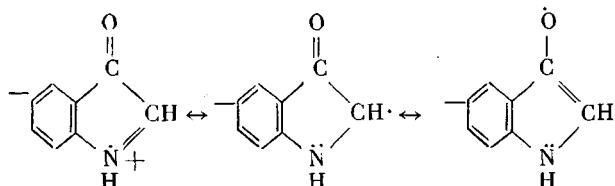


Схема Б

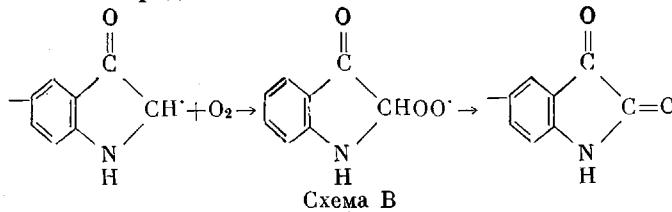
На первой стадии реакции дианион дииндоксила (VI) окисляется в бирадикал аллильного типа (VII), стабилизированный сопряжением с кето- и аминогруппами, и в меньшей степени — через них с бензольным кольцом.



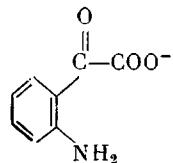
Вследствие своей малой активности бирадикал VII предпочтительно вступает в реакцию полирекомбинации, образуя лейко-форму полииндиго (VIII), которая далее окисляется в полииндиго по механизму одноэлектронного переноса.

Приведенный механизм подтверждается многими литературными данными. Известно, что окисление образующихся в щелочной среде органических анионов почти всегда идет по одноэлектронному механизму и типично для гидрохинонов и, в частности, для кубовых красителей антрахинонового ряда [15]. Образование промежуточных ион-радикалов при окислении лейко-индиго в индиго было прямо показано Расселом и Конокой [16]. Нагревание 1 моля индиго с 2 молями индоксила приводит к количественному образованию лейко-формы [17]; взаимодействие индоксила с недостатком окислителя также приводит к лейко-индиго [18]. Показательно, что окисление 2-фенилиндоксила, в котором переходу в индиго препятствует заместитель, приводит к образованию димера с потерей двух атомов водорода [19]. Харцлер [20] недавно описал ста-

бильный радикал α , α -дицианобензил, не взаимодействующий с O_2 , но реагирующий с NO и NO_2 при комнатной температуре и рекомбинирующий с образованием устойчивой недиссоциирующей формы, а также активно взаимодействующий со стабильным радикалом — дифенилпикрилгидразилом. Мы полагаем, что хотя окислительно-восстановительные потенциалы индоксила и лейко-формы различны, но окислительно-восстановительный потенциал последней так низок, что образование ее в присутствии избытка сильного окислителя заметить трудно. Общеизвестная побочная реакция переокисления индоксила в изатин, видимо, объясняется идущей с малой скоростью побочной реакцией взаимодействия радикала VII с кислородом:



Так как повышение температуры понижает селективность взаимодействия VII, то это, естественно, приводит к повышению выхода изатина [9]. Реакцию В можно считать реакцией обрыва цепи, так как изатин в щелочной среде легко дает изатат,



очень слабо взаимодействующий с индоксилем. В кислой среде изатиновая кислота мгновенно замыкается, давая

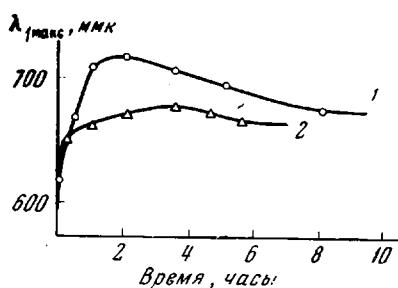


Рис. 2

Рис. 2. Смещение $\lambda_{\text{макс}}$ в зависимости от продолжительности поликонденсации:
1 — при 20; 2 — при 80°

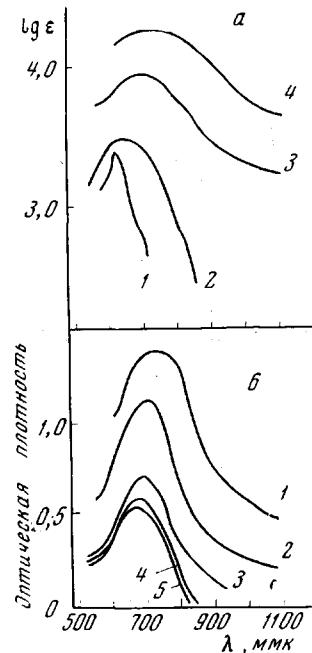


Рис. 3

Рис. 3. Изменение характера поглощения полосы λ_1 в зависимости от продолжительности поликонденсации при 20°:

а: 1 — $c = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 10 мин.; 2—4 — $c = 10^{-1}$ моль/л; 2 — за 5 мин.; 3 — за 0,5 часа; 4 — за 3,5 часа; 6: 1 — за 3,5 часа; 2 — за 5 час.; 3 — за 7,5 час.; 4 — за 13 час.; 5 — за 14 час.

изатин [21]. Растворимость большинства промежуточных, а также исходных продуктов реакции в водно-щелочной среде позволила нам предположить, что реакция образования полииндиго будет протекать в гомогенной фазе с большой скоростью (энергии активации окислительно-восстановительных процессов низки).

Действительно, реакция окисления IV на воздухе после добавления щелочи к его водной суспензии протекает очень быстро. В ходе реакции появляющаяся вначале интенсивно синяя окраска медленно меняется на сине-зеленую. Реакция исследовалась как по изменению поглощения индигоидного хромофора в видимой области, так и по изменению вязкости конечного продукта реакции в серной кислоте. На рис. 2 показано смещение максимума поглощения индигоидной группы при окислении кислородом воздуха при 20 и 80°. Вследствие низкой растворимости конечного полимера концентрация исходного вещества была выбрана порядка 10^{-1} моль/л. При этом было найдено, что при разбавлении до $c = 10^{-4}$ моль/л смещение максимума полосы поглощения индигоида происходит достаточно медленно и за 1 час существенного изменения положения полосы не происходит. Так как скорость образования полииндиго при концентрациях $[n]$ 10^{-1} моль/л велика и начальная полоса поглощения была зафиксирована лишь при 620 мкм, мы проводили гидролиз IV и при более низких концентрациях. Было найдено, что при $c = 10^{-3}$ моль/л первоначально в спектре возникает довольно острая полоса при 600 мкм, которая смещается при стоянии на воздухе, давая полосу при 620 мкм (через 2 часа) и затем при 660 мкм (через 12 час.). При $c = 10^{-4}$ моль/л полоса при 600 мкм была еще более устойчивой. Судя по изменению интенсивности этой полосы, полный гидролиз IV заканчивается менее, чем за 10 мин. Как видно из рис. 2 и 3, в ходе конденсации наблюдается значительный батохромный сдвиг полосы поглощения. Меньший сдвиг при 80°, очевидно, объясняется тем, что выпадание полимера при этой температуре окисления начинается мгновенно после начала пропускания воздуха и спектр показывает лишь изменение поглощения более низкомолекулярных фракций, оставшихся в растворе. Их низкая концентрация определяет более медленное взаимодействие. Наличие выпавшего полимера не дает возможности раствору перенасыщаться.

При комнатной температуре интенсивное выпадение полимера наблюдается лишь через 2–3 часа после начала реакции. На рис. 3, а и б показано изменение полосы поглощения при 600 мкм при 20° в зависимости от продолжительности реакции (обе части отвечают восходящей и нисходящей частям кривой на рис. 2, соответственно). Характерное значительное уширение полосы поглощения и увеличение фона являются общими для ПСС и обусловлены, видимо, большим числом различных полимергомологических хромофоров. Выпадение высокомолекулярных фракций ведет далее к гипсохромному сдвигу и сужению полосы. Следует обратить внимание на уменьшение плеч полосы перед началом гипсохромного сдвига ее максимума (кривая 2, рис. 3, б), что указывает на наличие полимергомологов с еще более низким поглощением. Конечной полосой в спектре реакционной смеси является полоса при 670 мкм. При комнатной температуре в разбавленных растворах она сохраняется сколь угодно долго и, видимо, отвечает поглощению растворимых низкомолекулярных фракций. Однако даже при комнатной температуре ее интенсивность постепенно уменьшается. Однозначное отнесение полосы лейко-формы в спектре раствора затруднено вследствие поглощения в той же области индексилом, индиго и промежуточными ион-радикалами [16]. Следует лишь отметить, что интенсивность поглощения раствора в этой области велика с самого начала реакции и общий фон, наблюдаемый в области от 320 до 400 мкм, несколько сужается в конце реакции.

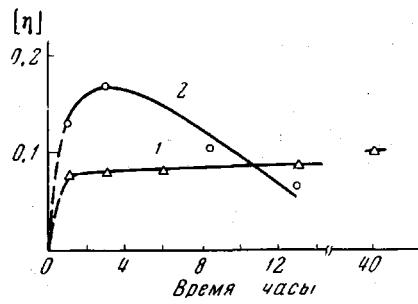


Рис. 4. Изменение $[\eta]$ полииндиго в зависимости от продолжительности поликонденсации:

1 — при 20; 2 — при 80°

На рис. 4 показано изменение вязкости растворов полииндиго в конц. H_2SO_4 в зависимости от продолжительности реакции поликонденсации. Из графика зависимости $[\eta]$ от продолжительности реакции при комнатной температуре и 80° следует, что наибольшего молекулярного веса полимер достигает при повышенной температуре, причем в обеих случаях образование полимера достигается за короткий промежуток времени. Выпавший полимер при 20° практически не участвует в реакции, так как диффузия мономера и олигомерных фракций в твердый осадок очень мала и, по-видимому, индоксильная концевая группа постепенно окисляется кислородом в изатиновую (диффузия O_2 в полимер достаточно велика). При 80° , когда полимер выпадает почти мгновенно, реакция идет с довольно большой скоростью и в диффузационной области. Можно заметить, что при 20° молекулярный вес полимера, однако, неуклонно растет, видимо, за счет взаимодействия растворимых фракций между собой и в меньшей степени с выпавшим полимером. Такое взаимодействие может быть облегчено наличием в полимере блоков в лейко-форме (см. схему Б). Как видно из рис. 4, вязкость растворов полимера резко падает при больших временах конденсации при 80° . Это, по-видимому, обусловлено гидролизом полимерной цепи под действием сильных щелочей:

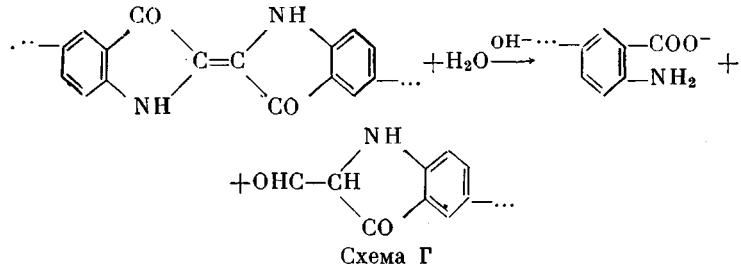


Схема Г

Такое расщепление молекулы индиго, как показал Фридлендер [22], приводит к образованию антракарбоновой кислоты и индоксилового альдегида. Предполагают, что потери индиго в результате гидролиза при

окислении плава при 80° ниже 2% [9]. Скорость гидролиза значительно меньше скорости образования полимера. Однако, когда образование полимера прекращается, расщепление цепи приводит к резкому падению молекулярного веса. Очевидно, что даже небольшое содержание гидролизованных звеньев должно приводить к заметному уменьшению вязкости раствора; при 20° гидролиз полимера не имеет места. Из рис. 4 также следует, что процесс перекисления индоксильной концевой группы при 20° не является определяющим и коэффициент поликонденсации зависит от растворимости полимера и скорости его взаимодействия в диффузационной области. Вероятно, что в момент выделения полимеров концевые группы их частично присутствуют в виде индоксила, который на воздухе при переработке окисляется в изатин (взаимодействие конце-

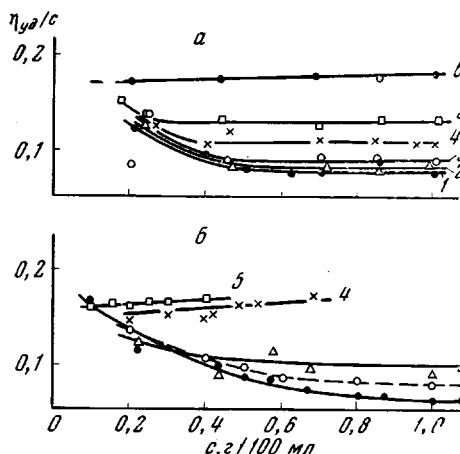


Рис. 5. Вискозиметрические кривые полииндиго; растворитель 96%-ная H_2SO_4 , $25 \pm 0,05^\circ$:

а: 1—4 — получены окислением IV при 20° за 3, 6, 13 и 40 час.; 5 и 6 — при 80° за 1 и 3 часа;
б: 1 и 3 — получены из IV при 80° за 13 и 8,5 час.; 2 — получен окислением плава при 20° (10 час.); 4 и 5 — получены окислением IV о-нитробензойной кислотой при мольных соотношениях окислитель : IV = 0,8 и 0,4 (50° , 6 час.).

вых групп между собой при достаточно большом молекулярном весе маловероятно). Отсюда следует, что при малых степенях превращения при выделении из раствора концевые группы могут взаимодействовать между собой, приводя к увеличению молекулярного веса полимера. Вследствие этого трудно оценить истинный молекулярный вес полимера при малых временах конденсации и поэтому ход кривой при продолжительности реакции менее 1 часа приблизителен.

Кривые вязкости полииндиго имеют аномальный ход (рис. 5). Аномальный подъем уменьшается и смещается в область более низких концентраций с увеличением молекулярного веса и не наблюдается для полимеров с $[\eta] \geq 0,14$. Однако и для них характерно малое уменьшение приведенной вязкости с концентрацией. Значения $[\eta]$ находились экстраполяцией прямолинейных участков без учета аномальных подъемов. Мы полагаем, что такой подъем обусловлен сильной ассоциацией молекул полимера в растворе и, возможно, сольватацией концевых групп. Была измерена вязкость индиго синего в конц. H_2SO_4 . Приведенная вязкость 1%-ного раствора равна 0,021. Измерить вязкость индиго при комнатной температуре при более низких концентрациях невозможно вследствие необычайно сильного разброса времен истечения. Это подтверждает предположение об ассоциации индигоидных звеньев, одна из причин которой — наличие межмолекулярных водородных связей.

Окисление продуктов щелочного плава проводили при комнатной температуре (10 час.) и 80° (4 часа) током воздуха. Для полученных полимеров $[\eta] = 0,07 - 0,11$ (без учета аномального подъема). Вследствие частичного разложения дииндоксила при высоких температурах щелочного плава [9, 12] продукты реакции выделяли фильтрованием; при этом низкомолекулярные фракции неизбежно удалялись. Однако вязкости растворов полимеров из плава оказались несколько ниже вязкостей растворов полимеров из IV, полученных в тех же условиях окислительной поликонденсации. Отсюда, видимо, можно сделать вывод, что щелочное плавление приводит частично к образованию монофункционального продукта вследствие разложения индоксильного цикла. Окисление продуктов плава в течение 20 час. при $80 - 85^\circ$ дает лишь следы полимерного красителя, что подтверждает предположение о возможном гидролизе полимерной цепи в щелочной среде. Действительно, при окислении продуктов плава концентрация щелочей значительно выше, чем при окислении IV.

Как следует из приведенного выше механизма реакции, при получении полимерного индиго существует возможность синтеза его в виде полимерной лейко-формы. Такой метод получения был бы более выгодным вследствие растворимости лейко-формы в щелочных растворах и исключения переокисления в изатин, приводящего к обрыву цепи. Гидролиз и окисление IV проводили строго дозированным количеством *o*-нитробензойной кислоты (НБК). Данные, полученные нами, пока не позволили найти оптимального количества окислителя для получения полимерной лейко-формы. Это связано с неопределенностью восстановительного перехода НБК в присутствии таких сильных восстановителей как индоксил и лейко-форма. Однако уже полученные данные показывают, что с уменьшением количества окислителя вязкость полимеров растет. Так, при мольном соотношении НБК : IV = 93 : 116 $[\eta] = 0,138$, а при НБК : IV = 46,5 : 116 $[\eta] = 0,160$.

Полученные полимеры представляли собой глубоко окрашенные темносиние порошки без красноватого оттенка, свойственного индиго-синему. Полимеры частично растворимы в ДМСО (хуже в ДМФА), полностью — в серной и трифтормукусной кислотах. Растворимость уменьшается с увеличением молекулярного веса полимера. Непосредственно после высаживания полииндиго из серной кислоты отмывается ацетонрастворимая фракция с $\lambda_{\text{макс}} = 630 \text{ мкм}$; при экстракции горячим метанолом или этанолом слабо отмывается фракция с $\lambda_{\text{макс}} = 640 \text{ мкм}$ ($\lambda_{\text{макс}}$ индиго сине-

го в этих растворителях 610 мкм). После высушивания полимер в ацетоне и спирте не растворялся.

Следует отметить очень высокую способность полииндиго связывать воду. Высущенный в глубоком вакууме полимер способен поглощать влагу из воздуха до 15% от своего веса (определен весовым методом и титрованием по Фишеру), что затрудняет его анализ. В меньшей степени такая способность характерна для всех ПСС [23, 24].

Действием гидросульфита натрия полимеры легко восстанавливаются в лейко-форму, растворимую в водных щелочах. Цвет куба от желтого до красного. Углубление цвета происходит с увеличением молекулярного веса полимера. Следует отметить, что полное растворение лейко-формы достигается лишь при значительных разбавлениях. При соприкосновении с воздухом щелочной куб мгновенно окрашивается в зеленый цвет. Действие соляной кислоты на куб в инертной среде вызывает кратковременное появление красной окраски, после чего выпадает белая нейтральная полимерная лейко-форма. При хранении в сухом виде на воздухе лейко-форма более стабильна; она медленно окисляется, приобретая сначала салатную, а затем темно-зеленую окраску. Лейко-форма полииндиго совершенно не растворима в диполярных аprotоточных растворителях (ДМФА, ДМСО), а при нагревании в последних окисляется в полииндиго.

Полииндиго стабильно на воздухе до 350° (рис. 6, а и б). В инертной атмосфере при 350° за 8 час. теряет всего 5,1% веса, причем вся потеря происходит за первый час нагревания. Дальнейшее нагревание продукта при 400° приводит к потере 47% веса, за 9 час. Продукт после термолова в аргоне при 350° теряет растворимость в серной кислоте и способность давать растворимый куб. Спектр продукта представляет сплошной фон без характеристических полос поглощения. Содержание углерода в продукте повышается на ~3% при некотором понижении содержания водорода. Надо отметить, что нагревание полимера при 280° в вакууме (10⁻² мм, 2 часа) приводит к частичной потере растворимости в серной кислоте и растворимости при восстановлении; однако спектр продукта, нерастворимого в серной кислоте, содержит все полосы поглощения исходного полимера. Фон поглощения при этом увеличивается. Полимер ($[\eta] = 0,9$) дает узкий сигнал ЭПР с концентрацией неспаренных спинов $2 \cdot 10^{18}$. Полимер обладает полупроводниковыми свойствами. Энергия активации проводимости (полимер с $[\eta] = 0,9$, полученный из плава) 1,1 эв до 150°, 0,95 эв до 200° и 0,97 эв до 300°. Проводимость соответственно при тех же температурах $1,4 \cdot 10^{-11}$, $1,4 \cdot 10^{-12}$ и $7,1 \cdot 10^{-13} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

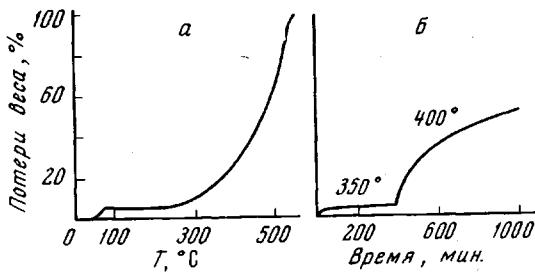


Рис. 6. Термическое разложение полииндиго:
а — на воздухе (прибор АТВ-2, скорость подъема температуры 200°/час); б — в аргоне

теря происходит за первый час нагревания. Дальнейшее нагревание продукта при 400° приводит к потере 47% веса, за 9 час. Продукт после термолова в аргоне при 350° теряет растворимость в серной кислоте и способность давать растворимый куб. Спектр продукта представляет сплошной фон без характеристических полос поглощения. Содержание углерода в продукте повышается на ~3% при некотором понижении содержания водорода. Надо отметить, что нагревание полимера при 280° в вакууме (10⁻² мм, 2 часа) приводит к частичной потере растворимости в серной кислоте и растворимости при восстановлении; однако спектр продукта, нерастворимого в серной кислоте, содержит все полосы поглощения исходного полимера. Фон поглощения при этом увеличивается. Полимер ($[\eta] = 0,9$) дает узкий сигнал ЭПР с концентрацией неспаренных спинов $2 \cdot 10^{18}$. Полимер обладает полупроводниковыми свойствами. Энергия активации проводимости (полимер с $[\eta] = 0,9$, полученный из плава) 1,1 эв до 150°, 0,95 эв до 200° и 0,97 эв до 300°. Проводимость соответственно при тех же температурах $1,4 \cdot 10^{-11}$, $1,4 \cdot 10^{-12}$ и $7,1 \cdot 10^{-13} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Экспериментальная часть

Бензидин-3,3'-дикарбокси-N,N'-диуксусная кислота (I). 66,28 г бензидин-3,3'-дикарбоновой кислоты смачивали 40 мл воды и нейтрализовали 40,5 мл раствора едкого натра (уд. вес 1,38), нагревали до 60° и добавляли при перемешивании раствор 62,7 г монохлорацетата натрия в 150 мл воды. Повышали температуру до 90°, перемешивали еще 0,5 часа и выдерживали без перемешивания 3,5 часа. Выпавший осадок отделяли, промывали на фильтре небольшим количеством воды, отжимали и, залив теплой водой, нейтрализовали содой по лакмусу. Полученный раствор фильтровали в 15%-ную соляную кислоту. Выпавший осадок отделяли и промывали водой до отрицательной реакции на Cl^- , сушили в вакууме и получали 79,18 г I; выход 74,5% от теоретич., т. пл. 230—232° (с разл.).

Найдено, %: С 55,56; Н 4,26; N 7,27; кислотное число 278:280 мг КОН/г. $C_{18}H_{16}N_2O_8$.
Вычислено, %: С 55,70, Н 4,43; N 7,22, кислотное число 279 мг КОН/г.

Бис-ацетилацетоксииндол (IV). 11,1 г ацетата натрия и 21,8 мл уксусного ангидрида нагревали до кипения, добавляли небольшими порциями при перемешивании 8,75 г I и выдерживали при кипении 1,5 часа; затем добавляли 5 мл воды и горячий раствор отфильтровывали. Маточник выливали в избыток воды, выпавший продукт отфильтровывали, промывали водой, сушили в вакууме и перекристаллизовывали из бензола; получали 2,81 г IV, выход 29% от теоретич., т. пл. 211–212° (с разл.).

Найдено, %: С 66,39; Н 4,60; N 6,48; M (по Раству) 448, 412. $C_{24}H_{20}N_2O_6$. Вычислено, %: С 66,60; Н 4,65; N 6,48; M 432.

Щелочное плавление. 3 г натриевой соли I, по 3 г плавленных едких натра и кали и 0,78 г окиси кальция нагревали в вакууме (4 мм) при 270° 1,5 часа. По охлаждении плав вносили в 100 мл воды и окисляли сильным током воздуха в течение 10 час. при комнатной температуре. Полимер отфильтровывали, промывали водой и кипятили 4 часа с разбавленной соляной кислотой, снова фильтровали, промывали водой, сушили в вакууме и переосаждали из концентрированной серной кислоты равным объемом воды. Полимер промывали водой на фильтре до отсутствия кислой реакции и экстрагировали водой и абсолютным метанолом в приборе Сокслета, сушили в вакууме (10^{-4} мм) при 150°; получили 0,625 г полииндиго.

Найдено, %: С 71,86; Н 3,10; N 10,20.

$C_{16}H_8N_2O_2$. Вычислено, %: С 73,8; Н 3,08; N 10,78.

Гидролиз IV и окисление кислородом воздуха. К суспензии 0,763 г IV в 20 мл воды при 80° добавляли 3 мл раствора едкого натра (уд. вес 1,38), пропускали сильный ток воздуха в течение 3 час., поддерживая ту же температуру и постоянное количество воды. Смесь выливали в избыток разбавленной соляной кислоты, выпавший полимер отфильтровывали, промывали водой, сушили в вакууме при 100°, затем переосаждали и обрабатывали, как описано выше; получили 0,447 г полииндиго, выход 97% от теоретич.

Найдено, %: С 72,75; Н 3,08; N 10,54.

Окисление о-нитробензойной кислотой. К 2 г IV в 25 мл обескислороженной воды добавляли в токе аргона 4 мл раствора едкого натра (уд. вес 1,38); при этом образовался раствор коричневого цвета. Раствор нагревали до 50° и при тщательном перемешивании добавляли по каплям в течение 0,5 часа раствор 0,311 г о-нитробензойной кислоты в 0,25 мл концентрированного раствора едкого натра и перемешивали в атмосфере аргона еще 6 час. Охлажденную смесь фильтровали, осадок промывали водой, сушили и обрабатывали как описано выше. Получили 1,137 г полииндиго, выход 94,9% от теоретич.

Найдено, %: С 72,35; Н 3,22; N 10,57.

УФ-спектры снимали на приборе СФ-4 в кювете с толщиной слоя 1 см, аликвотную часть разбавляли до концентрации 10^{-4} моль/л по исходному мономеру.

Выводы

1. Найдены оптимальные условия синтеза ранее не описанных бензидин-3,3'-дикарбокси-N,N'-диуксусной кислоты и бис-ацетилацетоксииндола, на основе которых впервые синтезировано полииндиго — представитель нового класса кубовых полимеров.

2. Спектральным методом в сочетании с вискозиметрическими измерениями изучен процесс окислительной поликонденсации и предложен механизм образования полииндиго.

3. На основании предложенного механизма намечен подход к получению более высокомолекулярных полимеров при проведении процесса окислительной поликонденсации в присутствии дозированных количеств окислителя.

4. Показана легкость окислительно-восстановительных переходов для полимерного индиго и возможность получения растворимой лейко-формы полимера.

5. Изучена термостабильность, электрические и магнитные свойства полимера.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, А. В. Рагимов, В. П. Парини, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. Н. Зеленецкий, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 225.

3. Б. И. Лиогонький, А. Н. Зеленецкий, А. А. Берлин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Брюссель, 1967.
 4. J. Shorov, J. Polymer Sci., B4, 1023, 1966.
 5. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Е. Ф. Разводовский, Высокомолек. соед., A9, 532, 1967.
 6. L. Kalb, Ber., 42, 3642, 1909.
 7. а) Герм. пат. 168301, 1905; Chem. Zbl., 1906, I, 1204; б) J. Moir. Proc. Chem. Soc., 18, 194, 1902; в) Герм. пат. 300094, 1920; Chem. Zbl., 1921, II, 937.
 8. A. Reissert, Ber., 47, 672, 1914.
 9. В. И. Минаев, Химия индиго и индигоидных красителей, ОНТИ, Госхимиздат, 1934.
 10. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. Н. Зеленецкий, Докл. АН СССР, 178, 1320, 1968.
 11. D. Vorlander, E. Mumm, Ber., 33, 3182, 1900.
 12. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Изд-во иностр. лит., 1957.
 13. S. J. Holt, V. Petrov, J. Chem. Soc., 1947, 607.
 14. D. Vorländer, B. Drescher, Ber., 34, 1854, 1901.
 15. M. H. Furman, K. G. Stone, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3055, 1948.
 16. G. A. Russel, R. Konokawa, J. Organ. Chem., 32, 234, 1967.
 17. Герм. пат. 253508, 1912, Chem. Zbl., 1912, II, 1997; а) 164509, 1905; Chem. Zbl., 1905, II, 1753.
 18. Davidson, Lumsden, англ. пат. 917862; Chem. Abstrs., 29, 1655, 1935.
 19. P. Ruggli, A. Zimmerman, K. Schmidt, Helv. Chim. Acta, 16, 1249, 1933.
 20. H. D. Hartzler, J. Organ. Chem., 31, 2654, 1966.
 21. W. C. Sumpter, Chem. Revs., 34, 393, 1944.
 22. P. Friedlander, E. Schwenk, Ber., 43, 1973, 1910.
 23. Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A9, 1274, 1967.
 24. L. T. Yu., M. Jazefowicz. Revue general de l'Electricite, 75, 1014, 1966.
-

POLYINDIGO AS NEW VAT POLYMER

A. A. Berlin, B. I. Liogon'kii, A. N. Zelenetskii

Summary

Optimum conditions of condensation of benzidine-3,3'-dicarboxy-N,N'-diacetic acid and *bis*-acetylacetoxymethylene have been found and on their basis polyindigo as the first vat polymer has been synthesized. Oxidation polycondensation has been studied by spectroscopic and viscosimetric methods. The mechanism and the way to the products with higher molecular weight have been proposed. Easiness of redox-transitions for polymeric indigo and possibility to obtain the soluble leucoform have been demonstrated. Heat resistance, electrical and magnetic behavior of the polymer have been studied.