

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

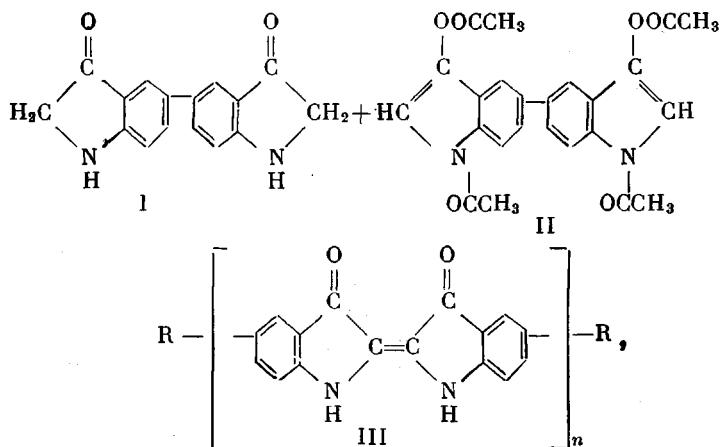
1968

УДК 678.67:678.01:53

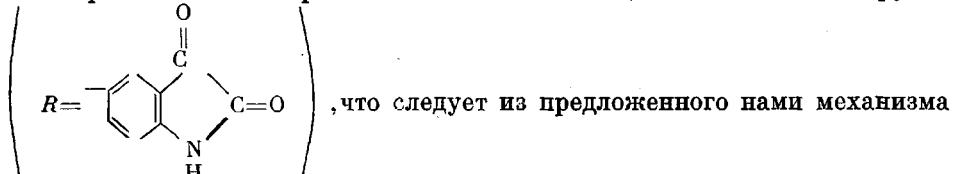
## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИИНДИГО. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИИНДИГО ПО ИК-СПЕКТРАМ

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

В предыдущей работе [1] исследованы процессы окислительной поликонденсации продуктов щелочного плавления 3,3'-дикарбоксибензидин-N,N'-диуксусной кислоты (продуктами щелочного плава являются дииндоксил (I) и дииндоксил-2',2'-дикарбоновая кислота, декарбоксилирующаяся в щелочной среде в I), а также бис-ацетилацетоксийндола (II), предварительно гидролизующегося в щелочном растворе в I. В результате окислительной поликонденсации в обоих случаях получено полимерное индиго (III)



в котором наиболее вероятными являются концевые изатиновые группы



окислительной поликонденсации и обрыва.

Для более детального изучения структуры полученных полимеров проведено их спектральное исследование, результаты которого и изложены в данной работе.

УФ-спектры и спектры в видимой области сняты для растворимых фракций полииндиго в диметилсульфоксиде (ДМСО) (рис. 1), а также для растворов нефракционированных образцов полииндиго, полученных в различных условиях в конц.  $H_2SO_4$  (рис. 2). Следует отметить, что общее содержание растворимой в ДМСО фракции во всех случаях не превышало 10 вес. %. Для сравнения в тех же растворителях сняты спектры индиго синего. Как видно из рис. 1, спектр полииндиго отличается от спектра модели батохромным смещением полосы поглощения индигоидного хромофора ( $\lambda_1$ ) ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{полииндиго}}$  665 мк,  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{индиго}}$  615 мк), уширением полосы и увеличением фона в спектре. Смещение коротковолновой полосы ( $\lambda_2$ ) меньше на 20 мк, чем полосы  $\lambda_1$ ,

что соответствует данным о влиянии донорных заместителей в 5,5'-положении индиго на смещение максимумов поглощения [2]. Полоса малой интенсивности при 445 мкм в спектре индиго синего, по-видимому, обусловлена переносом заряда в донорноакцепторном комплексе ДМСО — индиго. В отличие от данных работы [3], нами найдено, что индиго в конц.  $H_2SO_4$  дает отчетливый спектр. Из рассмотрения спектров индиго и образцов полииндиго, полученных при различных условиях окисления и отличающихся по молекулярному весу, следует, что спектр последних имеет большую ширину линий и больший фон, как и для растворов в ДМСО. Длинноволновые полосы полимеров смешены по сравнению с той же полосой индиго на 35—40 мкм (несколько больший сдвиг у наиболее высокомолекулярных образ-

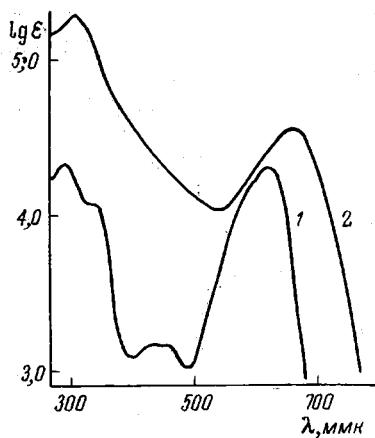


Рис. 1. Спектр индиго (1) и растворимой в ДМСО фракции полииндиго (2) ( $c = 10^{-4}$  моль/л).

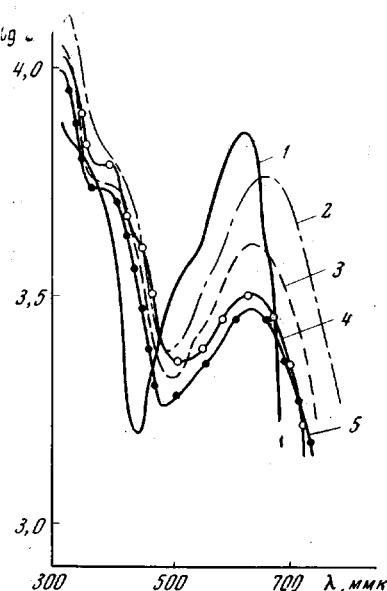
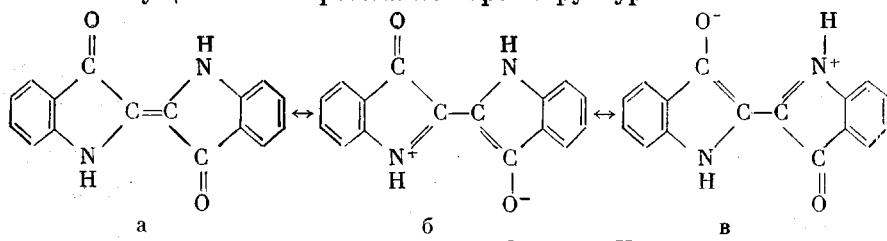
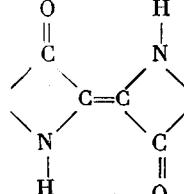


Рис. 2. Спектр индиго (1) и полииндиго в конц.  $H_2SO_4$ ; 2 — окислен при 80° за 3 часа; 3, 4, 5 — при 20° за 40, 6 и 3 часа, соответственно

цов), и во всех полимерах это смещение практически постоянно. Как видно, оно меньше, чем смещение длинноволнового максимума поглощения растворимых в ДМСО фракций (раствор в ДМСО) и значительно меньше сдвига того же максимума поглощения (120 мкм), наблюдаемого в процессе окислительной поликонденсации дииндоксила в щелочном растворе [1]. Из работы [4] известно, что мезомерная стабилизация индиго в основном состоянии осуществляется резонансом трех структур



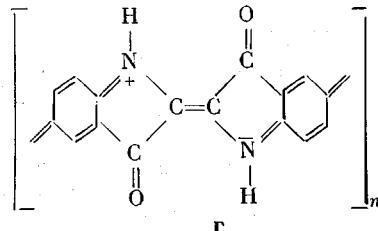
Сопряжение индигоидного хромофора



играет главную

роль и в стабилизации возбужденного состояния индиго.

Влияние же бензольного кольца как в основном, так и в возбужденном состоянии, по-видимому, незначительно. Однако, как показал Садлер [2], сопряжение бензольных колец с заместителями в производных индиго влияет на распределение зарядов индигоидного хромофора и смещает полосу  $\lambda_1$ , не оказывая существенного влияния на  $\lambda_2$ . Таким образом, можно предположить, что в полииндиго между индигоидными звеньями существует сопряжение, в котором участвуют и бензольные циклы, через  $p$ -пары азота



что и приводит к сильному смещению максимума полосы поглощения  $\lambda_1$  в щелочной среде и донорном растворителе ДМСО, не способном связывать  $p$ -пару азота. Солеобразование в конц.  $H_2SO_4$ , хотя и не оказывает существенного влияния на сопряжение индигоидного хромофора (максимум поглощения индиго синего 620 мк), конкурируя с C=O-группой, может уменьшать сопряжение между звеньями, снижая вес резонансной структуры, г или, возможно, полностью прерывать сопряжение (смещение  $\lambda_1$  для фракций растворимых в спирте тоже 30 мк). Вследствие этого сдвиг максимума поглощения в конц.  $H_2SO_4$  меньше и почти постоянен у полимеров с различной вязкостью. Наблюдаемый сдвиг может частично являться следствием индукционного эффекта и межмолекулярного взаимодействия молекул полимера, несколько большего у более высокомолекулярных гомологов. Это предположение подтверждается и тем, что интенсивность поглощения полимера в серной кислоте практически равна интенсивности поглощения индиго, а некоторое понижение интенсивности полосы  $\lambda_1$ , по-видимому, вызвано присутствием концевых групп, не поглощающих в этой области (концентрация полимера рассчитана на звено). Интенсивность полосы  $\lambda_1$  полимеров незначительно снижается с уменьшением молекулярного веса.

В области 400—420 мк для растворов образцов полииндиго (особенно низкомолекулярных) появляется значительное плечо, в одном случае проявляющееся даже в виде пика. Оно может отвечать либо усилинию плеча, характерного для полосы  $\lambda_2$  индиго, либо индивидуальному проявлению хромофора изатина —CO—NH, поглощающему в серной кислоте при 416 мк [5] или 430 мк ( $Ig \epsilon = 2,5$ ) [6]. Последнее предположение, принимая во внимание ослабление сопряжения между звеньями в серной кислоте, вполне правдоподобно и подтверждается отчасти тем, что это плечо меньше проявляется у более высокомолекулярного продукта (число концевых групп меньше) и совсем отсутствует в спектре раствора ДМСО (см. рис. 1), где взаимодействие между блоками сильнее, и хромофоры поглощают, как одно целое. Мы не видим также серьезных возражений против предположения о том, что очень незначительное плечо в этой области у индиго синего соответствует поглощению примеси: изатина и индирубина.

ИК-спектры полученных полимеров в целом совпадают со спектром модели индиго синего (см. рис. 3). Следует отметить лишь отсутствие в спектре полимера расщеплений пиков, характерных для индиго, как следствие уширения полос и большого фона спектра, что характерно для полимеров с системой сопряжения [7]. Фон и диффузность спектров увеличиваются с увеличением вязкости полимера (рис. 3, б, в). Можно также отметить особенно четко проявляющееся изменение поглощения 1,2-замещенной ароматической системы индиго на поглощение 1,3,4-замещенного

бензола в полимере. Поскольку полного отнесения полос поглощения индиго (за исключением полос  $\nu C=O$  и  $\nu N-H$ ) не производилось, а отнесение с помощью корреляционных таблиц такой сложной сопряженной системы чревато серьезными ошибками, мы ограничиваемся констатацией совпадения спектра полимера со спектром индиго с вышеуказанными изменениями как факта, подтверждающего строение первого, и подробнее остановимся лишь на анализе полос  $\nu C=O$  и  $\nu N-H$ . Полоса, отвечающая валентным колебаниям  $C=O$ -группы в полимерах, лежит при  $1615-1620 \text{ см}^{-1}$ ; соответствующая полоса индиго имеет расщепленный пик  $1618-1630 \text{ см}^{-1}$  (литературные данные —  $1616-1631 \text{ см}^{-1}$  [8] или —  $1626 \text{ см}^{-1}$  [9]). Полоса валентных колебаний  $NH$  в полимере лежит при  $3340-3355 \text{ см}^{-1}$ ,

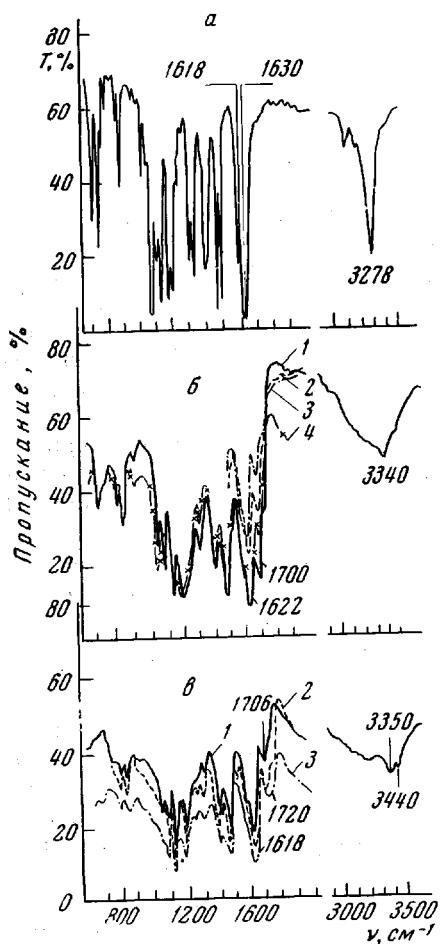


Рис. 3. ИК-спектры индиго (a) и полииндиго (b, c); концентрация 1/400 и 2/400, соответственно, таблетки с КВг:

б: 1, 2, 3 — получены окислением бис-ацетилактоциндола (II) при  $20^\circ$  за 3; 6 и 40 час.; 4 — при  $80^\circ$  за 13 час.; в: 1, 2 — при  $80^\circ$  за 3 и 1 час.; 3 — получен окислением II о-нитробензойной кислотой ( $50^\circ$ , 6 час.)

при замещении бензольного кольца, причем длинноволновая полоса (полоса  $\beta$ -карбонила) имеет большую интенсивность. Донорные заместители в 5- положении смещают полосу при  $1730 \text{ см}^{-1}$  батохромно, но незначительно, и способствуют большему расщеплению полос. В ряде случаев эта по-

лучена наибольшего значения достигает у полимера с наибольшей вязкостью. Полоса  $N-H$  имеет плечо, переходящее в пик у наиболее высокомолекулярных полимергомологов при  $3440 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее вероятно, что первая полоса относится к поглощению связанной  $NH$ -группы, которая в мономерном индиго лежит при  $3278 \text{ см}^{-1}$  (литературные данные 3246 [9], 3297 [8] и 3275 [10]), межмолекулярная связь которой с  $C=O$  соседней молекулы ослаблена по сравнению с моделью вследствие более трудной ориентации молекул полимера. Полоса  $3440 \text{ см}^{-1}$  отвечает поглощению свободной  $NH$ -группы, которая у изатина, например, лежит при  $3450 \text{ см}^{-1}$  и наблюдается вместе с полосой связанной  $NH$ -группы [11]; аналогичная полоса у индола лежит при  $3490 \text{ см}^{-1}$  также вместе с полосой связанной  $NH$ -группы [12]. Учитывая этот факт, можно полагать, что наличие свободных  $NH$ -групп, не участвующих в образовании межмолекулярной водородной связи, обусловлено рыхлой упаковкой полимера и наличием невзаимодействующих звеньев. Наибольший интерес представляет полоса в спектре при  $1700-1710 \text{ см}^{-1}$ , которая в спектре модели отсутствует. Интенсивность полосы значительно уменьшается с увеличением вязкости полимера, что позволяет сделать вывод об ее принадлежности к концевой группе. Из ранее приведенных [1] рассуждений вытекает, что эта полоса должна принадлежать слабо сопряженному  $\beta$ -карбонилу изатина. Известно [11], что эта полоса лежит в спектре твердого изатина при  $1730 \text{ см}^{-1}$  (нами найдена при  $1725 \text{ см}^{-1}$ ) и расщепляется на две полосы при  $1730-1750$  и  $1750-1770 \text{ см}^{-1}$  в растворах и

полоса не расщепляется и более слабая полоса ( $\alpha$ -карбонил изатина) проявляется как плечо. Можно полагать, что полоса  $1700 \text{ см}^{-1}$  с плечом при  $1725-1730 \text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям  $\beta$ -карбонила концевого изатина, несколько смещенного за счет взаимодействия в полимерной цепи.

Определение молекулярного веса. Из ИК-спектра видно (рис. 3), что полоса валентных колебаний  $C=O$  индигоидной группировки в полимере ни по положению, ни по относительной интенсивности по сравнению с другими полосами существенно не изменяется. Таким образом, мы предположили, что используя изменение соотношения интенсивностей полос  $C=O$ -изатина и  $C=O$ -индиго, взятых в одном образце (индиго — внутренний эталон)

(см. рис. 4) и сравнивая это изменение с изменением соотношения интенсивностей поглощения обеих групп в полимере, можно приблизительно оценить его молекулярный вес. На рис. 5 приведена градуировочная прямая, отвечающая зависимости  $D_{\text{инд}} / D_{\text{из}}$  ( $D$  — оптические плотности) от соотношения мольных долей ( $m$ ) этих соединений, запрессованных в одной таблетке. Полученная прямая хорошо совпадает с предполагаемой зависи-

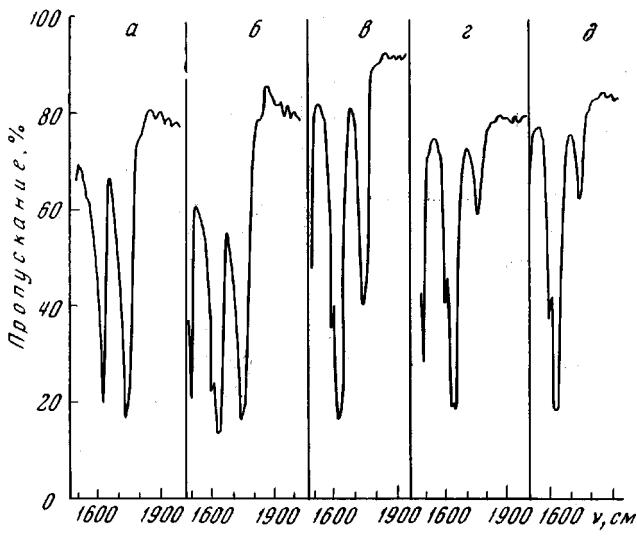


Рис. 4. Изменение поглощения полос  $\nu$  CO индиго и  $\nu$   $\beta$ -CO изатина в зависимости от их мольных соотношений:

$a$  — изатин;  $b$  —  $1 : 2$  (индиго — изатин);  $c$  —  $2 : 1$ ;  $d$  —  $5 : 1$ ;  $e$  —  $7,5 : 1$

некоторый разброс точек, по-видимому, обусловлен неравномерностью растирания. Действительно, если по закону Ламберта — Бера  $D = -\lg I_0 / I = \varepsilon cd$ , то  $D_{\text{инд}} / D_{\text{из}} = \varepsilon_{\text{инд}} \cdot c_{\text{инд}} / \varepsilon_{\text{из}} \cdot c_{\text{из}}$ , где  $\varepsilon$  — кажущийся коэффициент экстинкции,  $c_{\text{инд}}$  и  $c_{\text{из}}$  — концентрации индиго и изатина. Следует учесть, что в области  $1620 \text{ см}^{-1}$  имеет максимум также полоса поглощения  $=C=C$ -изатина. Тогда оптическая плотность полосы при  $1620 \text{ см}^{-1}$   $D_{1620} = \varepsilon' \cdot c_{\text{из}} \cdot d + \varepsilon_{\text{инд}} \cdot c_{\text{инд}} \cdot d$ , где  $\varepsilon'$  — кажущийся коэффициент мольной экстинкции полосы  $=C=C$ -.

Деля последнее уравнение на  $\varepsilon_{\text{из}} c_{\text{из}} d$ , имеем  $r = \frac{D_{1620}}{D_{\text{из}}} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} + \frac{\varepsilon_{\text{инд}}}{\varepsilon_{\text{из}}} \cdot \frac{c_{\text{инд}}}{c_{\text{из}}}$  или  $r = k' +$

$+ k \frac{m_{\text{инд}}}{m_{\text{из}}}$ , где  $k' = 0,9$ , что легко получить из спектра изатина. Зави-

симость на рис. 5 полностью отвечает этому уравнению. Соответственно, вычисляя отношение оптических плотностей полос  $C=O$  индиго и изатина в полимере, по графику рис. 5 можно определить  $n$  — число индигоидных групп в полимере. Так как идеальная молекула содержит две концевых изатина, то для полимера  $n = 2m_{\text{инд}} / m_{\text{из}}$ . Полученные молекулярные веса, рассчитанные по формуле  $M_n = 260 \cdot n + 292$ , где 260 — молекулярный вес звена полииндиго, 292 — молекулярный вес обоих изатиновых концов, находились в интервале 1000—4000.

Несмотря на приближенность данного метода, который, в частности,

не учитывает изменение полос в спектре полимера (уширение обоих полос, некоторое смещение полос  $\alpha$ - и  $\beta$ -карбонильных групп изатина в спектре полимера, расщепление полосы  $-C=C-$  в спектре изатина на две полосы средней интенсивности при замещении в 5- положении, которое должно иметь место и в полимере; увеличение фона в спектре полимера, возможно, неравномерно влияющее на интенсивность обеих групп и проч.), следует отметить хорошую корреляцию полученных значений молекулярных весов со значениями  $[\eta]$  (таблица).

Молекулярные веса ( $\bar{M}_n$ ) полииндиго, вычисленные по ИК-спектрам

Полимер	$[\eta]$	по спектру	Вычисленный $M_n$
3 (80)	0,168	14	3932
НБК	0,138	13	3672
1 (80)	0,134	12,6	3667
40 (20)	0,106	5,2	1612
6 (20)	0,084	4	1332
3 (20)	0,080	3	1072

П р и м е ч а н и е. Цифры перед скобкой у полимера — время получения его из II, цифры в скобке — температура реакции окисления, НБК — полииндиго, полученное из II с нитробензойной кислотой в качестве окислителя.

аномалий на кривых вязкости и, во-вторых, нарушением сопряжения между звеньями полииндиго в растворе конц. серной кислоты. Последнее предположение более вероятно, так как нарушение сопряжения должно при-

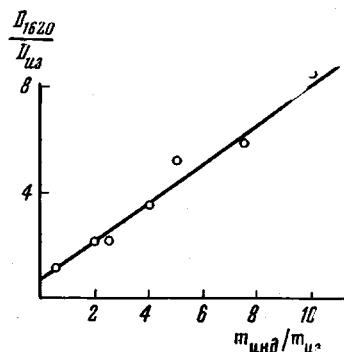


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость отношения оптических плотностей  $D_{1620}/D_{113}$  от  $\frac{m_{\text{инд}}}{m_{\text{из}}}$

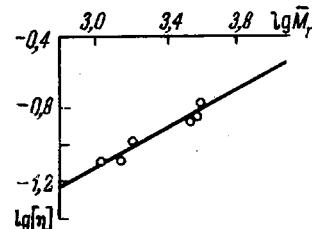


Рис. 6

$D_{1620}/D_{113}$  от  $\frac{m_{\text{инд}}}{m_{\text{из}}}$

Рис. 6. Зависимость  $\lg [\eta]$  полииндиго от  $\lg \bar{M}_n$

водить к увеличению свободы вращения звеньев и, следовательно, к увеличению гибкости макромолекул.

Как видно из рис. 3, спектры полимеров, резко отличающихся по  $[\eta]$ , также резко отличаются по величине фона. С увеличением вязкости фон значительно возрастает; при уменьшении молекулярного веса за счет гидролиза полимера при высокотемпературной поликонденсации (полимер, полученный при  $80^\circ$  за 13 час.,  $[\eta] = 0,066$ ) фон резко уменьшается и характер спектра четко соответствует спектрам полимеров, полученных при низких температурах и приблизительно одинаковых по вязкости [1]. При этом интенсивность полосы поглощения при  $1700 \text{ см}^{-1}$  не изменяется существенно. Видимо, этот факт можно объяснить тем, что низкомолекулярные продукты гидролиза, содержащие концевую первичную аминогруппу (см. схему Г в [1]), удаляются при обработке полимера серной кислотой, а продукты, содержащие концевой индоксиловый альдегид, поглощают в области, близкой  $1700 \text{ см}^{-1}$ , но вследствие меньшего коэффициента моль-

ного поглощения существенно на интенсивность полосы не влияют. Возможно также, что концевая изатиновая группа частично разлагается в этих условиях в антраксилат [13], однако такое разложение должно идти с малой скоростью. Спектр полимера, полученного из щелочного плава 20°, полностью совпадает со спектрами вышеописанных полимеров, однако в области  $1720 \text{ см}^{-1}$  в его спектре присутствует полоса более интенсивная, чем полоса при  $1700 \text{ см}^{-1}$ , которую, по-видимому, можно отнести к полосе  $\text{C}=\text{O}$  несвязанной ароматической кислоты, образующейся при частичном разложении дииндоксила при плавлении [13].

### Экспериментальная часть

УФ-спектры снимали на приборе СФ-4 в 98%-ной серной кислоте. Концентрация  $10^{-3}$  моль/л. ИК-спектры снимали на приборе ИКС-14 в виде таблеток с КBr и в виде суспензии в вазелиновом масле (в области призмы LiF). Для определения молекулярного веса взвешивали с точностью до шестого знака тщательно растертые индиго синее, очищенное возгонкой, и изатин, т. пл. 203–203,5° (перекристаллизован из метилового спирта), в мольном соотношении изатин: индиго 2:1; 1:2; 1:2,5; 1:4; 1:5; 1:7,5; 1:10; минимальная навеска изатина 1,1 мг. Взвешенные вещества растирали тщательно вместе и отбирали 1 мг смеси на 400 мг КBr. Оптические плотности измеряли по известному методу [14].

### Выводы

1. Рассмотрены УФ-спектры и спектры в видимой области растворов полииндиго в диметилсульфоксиде и концентрированной серной кислоте.

2. Установлено, что батохромное смещение длинноволновой полосы минимально для растворов полииндиго в серной кислоте и практически не зависит от  $M_n$ , что, по-видимому, обусловлено нарушением сопряжения между отдельными звеньями вследствие солеобразования.

3. ИК- и УФ-спектры подтверждают структуру полииндиго и характер концевых групп.

4. Предложен метод определения  $M_n$  полииндиго по ИК-спектрам.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 IX 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогон'кий, А. Н. Зеленецкий, Высокомолек. соед., А10, № 9, 1968.
2. P. W. Sadler, J. Organ. Chem., 21, 316, 1956.
3. J. Formanek, J. Knop, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf Spectroskopischen Verteilung, II, Berlin, 1927.
4. W. Lüttke, M. Klessinger, Tetrahedron, 19, 315, 1963.
5. A. Mangini, R. Passerini, Boll. Soc. fac. Chim. Ind. Bologna, 9, 51, 1951.
6. A. Mangini, R. Passerini, Gazz. Chim. Ital., 85, 840, 1955.
7. Ю. Ш. Мошковский, Н. Д. Кострома, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 1669, 1964.
8. J. Weinstein, G. M. Wyman, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2387, 1956.
9. W. Lüttke, M. Klessinger, Chem. Ber., 97, 2342, 1964.
10. Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, Е. А. Грибова, Ж. физ. химия, 29, 867, 1955.
11. D. O'Sullivan, P. W. Sadler, J. Chem. Soc., 1956, 2202.
12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
13. В. И. Минаев, Химия индиго и индигоидных красителей, ОНТИ, Госхимиздат, 1934.
14. И. Кесслер, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, изд-во «Мир», 1964.

### SPECTRAL STUDYING OF POLYINDIGO. DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT OF POLYINDIGO ON INFRARED SPECTRA

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

#### Summary

In spectra of polyindigo solutions in DMSO and concentrated sulfuric acid in ultraviolet and visible region the observed bathochromic shift is minimum in sulfuric acid and practically independent on  $M_n$  possibly due to interruption of conjugation between monomer unit in salt form. Infrared and ultraviolet spectra corroborate structure of polyindigo and nature of end groups. Method of  $M_n$  determination of polyindigo on infrared spectra has been proposed.