

УДК 547.7/8

**ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАНЫМИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
XII. N-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И СОПОЛИМЕРЫ
N-ГЕТАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ АКРИЛАМИДА, ГЕТАРИЛАКРИЛАТОВ,
АКРИЛАМИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

А.П. Шкумат, В.В. Семенченко

Разработаны новые подходы для создания производных полиакриловой кислоты и полиакриламида. Синтезированы и исследованы сополимеры акриламида, акриловой кислоты, N-гетарилзамещенных акриламидов и гетарилакрилатов, обладающих люминесцентными свойствами. Изучены их ИК-спектры, электронные спектры поглощения и люминесценции.

Ключевые слова: синтез, акриламид, полиакриламид (ПАА), акриловая кислота, полиакриловая кислота (ПАК), O-гетарилакрилаты, N-гетарилакриламиды, сополимеры, люминофоры, ИК-спектры, электронные спектры поглощения и флуоресценции.

Настоящим сообщением мы продолжаем [1–4] публикацию результатов исследования водорастворимых люминесцирующих полимеров производных полиакриламида (ПАА) и полиакриловой кислоты (ПАК), которые могут использоваться в качестве рабочей добавки к промышленным образцам ПАА, частично гидролизованного ПАА или ПАК с целью высокоэффективного и надежного контроля содержания остаточного ПАА в рабочих смесях, сточных водах и т.д.

Водорастворимые полимеры и сополимеры находят широкое применение в разных сферах деятельности человека [5–16]. Важнейшими являются сополимеры на основе акриловой кислоты (АК) и акриламида (АА).

Ранее [1–4] нами были исследованы условия осадительной полимеризации АА и сополимеризации его с мономерами-люминофорами. Было установлено, что оптимальным является использование полярных апротонных растворителей с температурой кипения не менее 70 – 80 °С (для эффективного образования радикалов из применяемых в синтезе инициаторов – перекиси бензоила или бисазобутиронитрила). Большинство синтезов проводилось нами в среде диоксана или этилацетата при 70 – 80 °С, что приводило к образованию ПАА и его модификатов с хорошим выходом.

Следует отметить, что в качестве инициаторов полимеризации АА или АК, могут применяться инициаторы различных классов – например, персульфаты и пербораты щелочных металлов и аммония, пероксид бензоила (ПБ), динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК), УФ- и γ -излучение. При использовании в синтезе непредельных соединений с флуоресцирующими ароматическими или гетероциклическими фрагментами круг инициаторов резко сокращается – пригодны только те, которые хорошо растворяются в органической среде, а именно перекись бензоила и динитрил азо-бисизомасляной кислоты. Они имеют высокую эффективность инициирования (для ПБ она составляет 0.87, а для ДАК – 0.82). Однако, предпочтительным является использование ДАК, поскольку он легко очищается путем перекристаллизации из метанола.

Одно из исследованных направлений создания непредельных соединений с флуоресцирующими ароматическими или гетероциклическими фрагментами – использование amino- и гидроксилсодержащих люминофоров с последующим их ацилированием хлорангидридом акриловой кислоты или малеиновым ангидридом. Вторым вариантом был выбран нами как предпочтительный. Таким образом, чрезвычайно важной становилась подготовка мономеров, содержащих необходимые фрагменты будущих макромолекул. Как флуоресцирующие фрагменты использовались 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолин, 5-(4-аминофенил)-2-(2-тиенил)-1,3,4-оксодиазол, N-фенил-4-аминонафталимид, 4-морфонилнафталидгидразид, гидразид 4-аминонафталевой кислоты, 3,6-диаминоакридин, 1-фенил-3-арил-5-(2-фурил)-2-пиразолины (где 3-арил – фенил-, 4-ацетиламинофенил-, 4-бромфенил-, 4-бифенил-, 3-пиридил-,

4,4'-бис[(1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин-3-ил)дифенил и 1,3-дифенил-5-(2'-фенилэтенил)-2-пиразолин, 4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)-(3-аллил-2-гидроксibenзилиден)анилин, 2-(2-фурил)-5-(2-нафтил)-1,3-оксазол и 2-(2-фурил)-5-(4-метоксифенил)-1,3-оксазол, трипафлавин, акридиновый желтый, пирен, рибофлавин, гидроксизамещенные кумарина и др.

Одно из возможных направлений синтеза новых сополимеров на основе АА и АК – модификация структуры материнских молекул путем использования матрицы молекул ПАА и ПАК для прививки в их боковые группы фрагментов, позволяющих получить новые функциональные возможности полимеров и сополимеров. Однако, такой путь модификации структуры ПАА достаточно нелегкий с точки зрения практического применения, особенно в случае необходимости введения сложных фрагментов.

В данном сообщении иллюстрируется возможность получения сополимеров методом прививки флуоресцирующих фрагментов на материнские макромолекулы ПАК. Прямое получение N-гетарилзамещенных акриламидов ацилированием соответствующих аминов затруднительно, поскольку хлорангидрид АК легко полимеризуется во время реакции ацилирования. Следовало разработать метод прививки на заранее синтезированную ПАК. ПАК получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты. Инициаторы ДАК и ПБ – наилучшие для радикальной полимеризации АА с целью получения ПАА со сравнительно низкой молекулярной массой (методом осадительной полимеризации) [1–4], были нами выбраны также для полимеризации АК – начальной стадии настоящего исследования. С целью прививки флуоресцирующих фрагментов мы решили на раствор ПАК в апротонном растворителе воздействовать раствором хлористого тионила, превращая действием последнего ПАК в сополимер АК и хлорангидрида АК, а затем ацилированием привить amino- и оксизамещенные люминофоры.

Была проведена серия экспериментов для определения оптимальных растворителей для проведения реакций. В результате наиболее подходящим растворителем из серии испытуемых (бензол, ксилолы, этилацетат, нитрометан, диоксан и др.) оказался диоксан, обеспечивающий наиболее удовлетворительную растворимость ПАК. Очищенный диоксан перед использованием проверяли на наличие пероксидных соединений пробой с 1%-ным раствором KI и 1%-ым раствором крахмала (отсутствие синей окраски указывает на пригодность растворителя для использования в синтезах без дополнительной очистки).

Таким образом в результате проведенной серии предварительных опытов оптимальными условиями оказались: растворитель – диоксан, превращение карбоксильных групп ПАК в хлорангидридную – раствор SOCl_2 в диоксане. Вместе с тем следует отметить недостаток этого метода – полученные в растворе сополимеры АК и её хлорангидрида обладают меньшей растворимостью в диоксане, нежели ПАК, поэтому прививка частично проходит в системе раствор–гель и, следовательно, в местах более доступных, находящихся на поверхности полимерного клубка.

Превращения АК и АА, в предыдущих и настоящем сообщении, таким образом, проводились в соответствии с общей схемой (см. Схема 1).

В настоящем сообщении рассматриваются сополимеры АК, АА, N-гетарилзамещенных акриламидов, аналогичных N-гетарилзамещенных малеамидов и некоторых сополимеров АК, АА, O-гетарилзамещенных акрилатов (используя в качестве исходных люминофоров рибофлавин (РФ), трипафлавин (ТФ), акридиновый желтый (АЖ), 7-гидрокси-4-метилкумарина (ГМК) и аминзамещенные ряда 1,3,5-триарил-2-пиразолина), структурные формулы и условные обозначения которых представлены на рисунках 1 и 2.

Для получения водорастворимых сополимеров АА, АК и специально функционализированных люминофоров (N-гетарилмалеамидов и O-гетарилмалеатов), таким образом, было проведено ацилирование хлорангидридом ПАК трипафлавина, акридинового желтого, рибофлавина, 7-гидрокси-4-метилкумарина и аминзамещенных ряда 1,3,5-триарил-2-пиразолина, как пример, – люминофоров, содержащих гидроксильные и аминогруппы, во-первых, и мало- или нерастворимых в воде соединений, во-вторых. Следует указать, что при наличии нескольких реакционных центров (в случае рибофлавина – трёх, акридиновых красителей – двух) возможно трис- или бис-ацилирование, однако в дальнейшем это либо не скажется на спектральных характеристиках водорастворимого полимера (производные рибофлавина) или приведет к незначительному уширению спектрального диапазона флуоресценции (акридиновые красители).

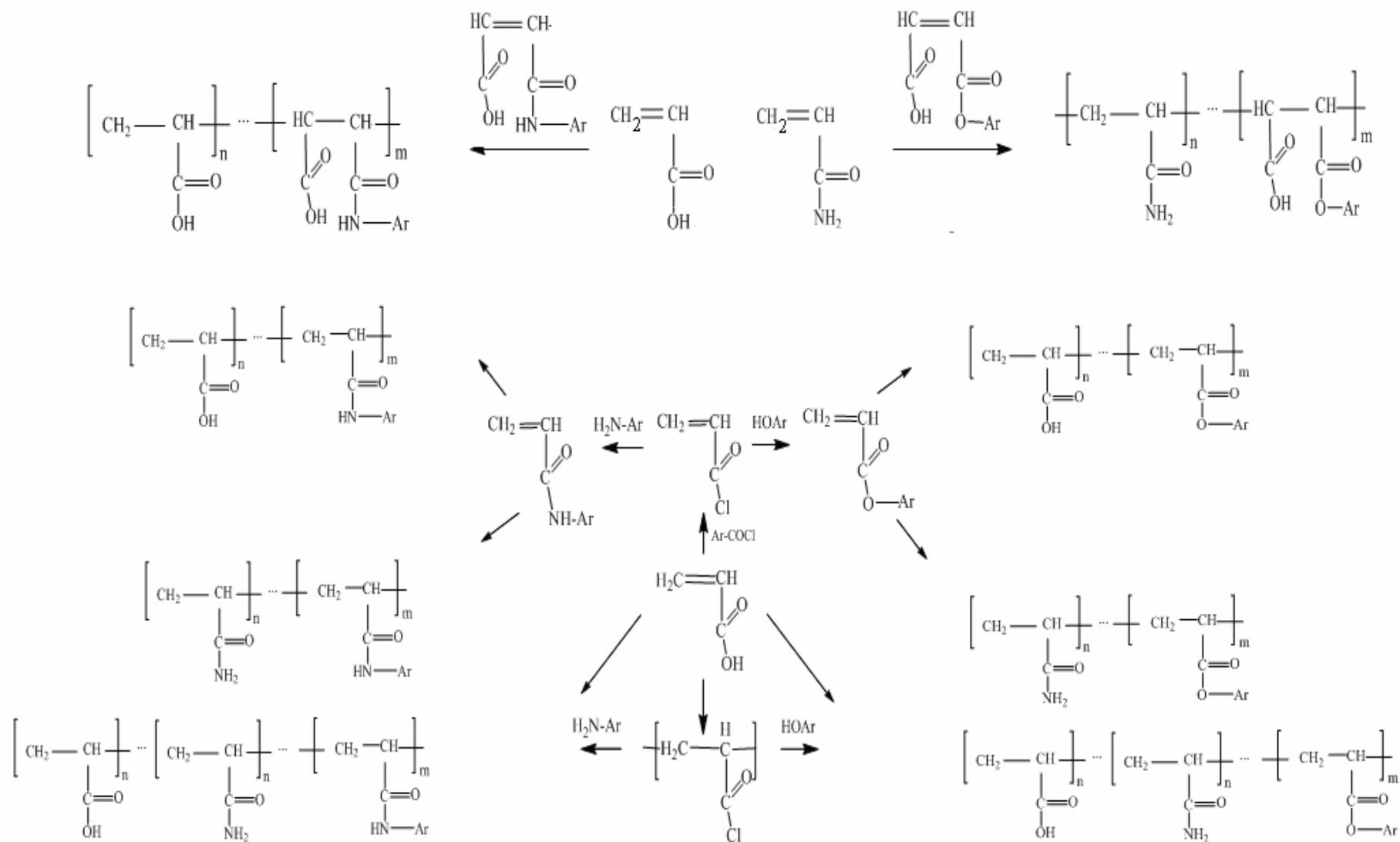


Схема 1. Общая схема получения производных АК и АА

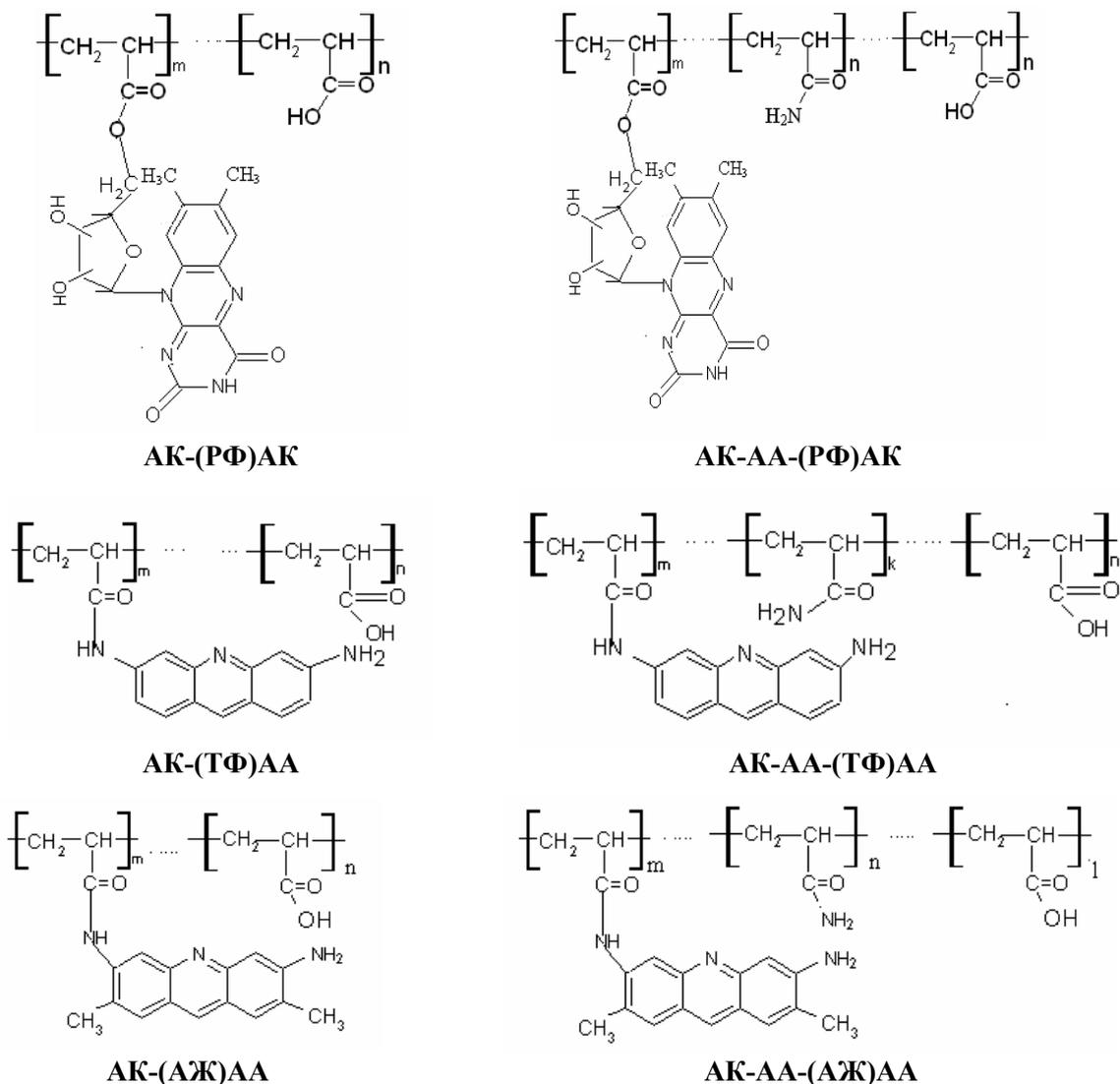


Рисунок 1. Сополимеры АК, АА и N-гетарилакриламидов или O-гетарилакрилатов (структурные формулы и их условные обозначения) на основе РФ, ТФ и АЖ.

N-гетарилзамещенные малеамиды и O-гетарилзамещенные акрилаты получали путем сплавления соответствующих аминов или фенолов (в значительном избытке расплавленного малеинового ангидрида при температуре расплава не ниже 150 °С) (см. Схемы 2 – 3)

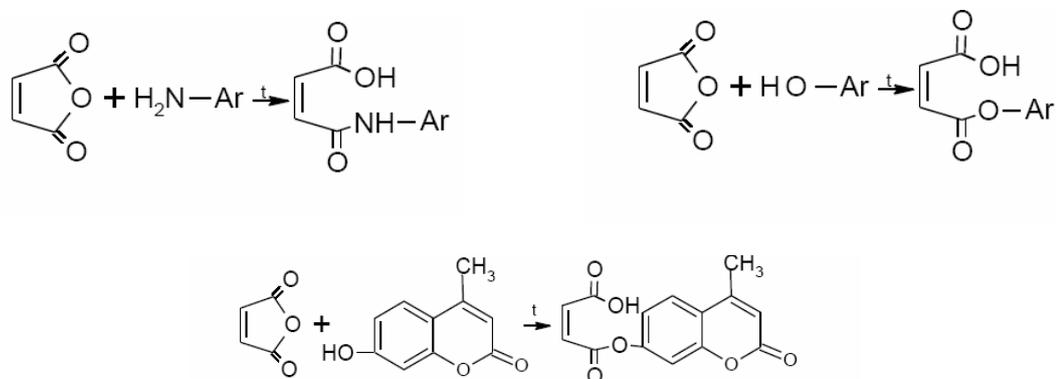


Схема 2. Общая схема получения N-гетарилмалеамидов и O-гетарилмалеатов и, в частности, пример взаимодействия с 7-гидрокси-4-метилкумарином и рибофлавином (показано только ацилирование по гидроксиметильной группе, как наиболее вероятному месту ацилирования)

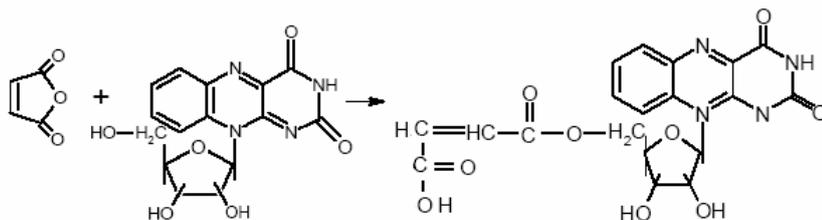
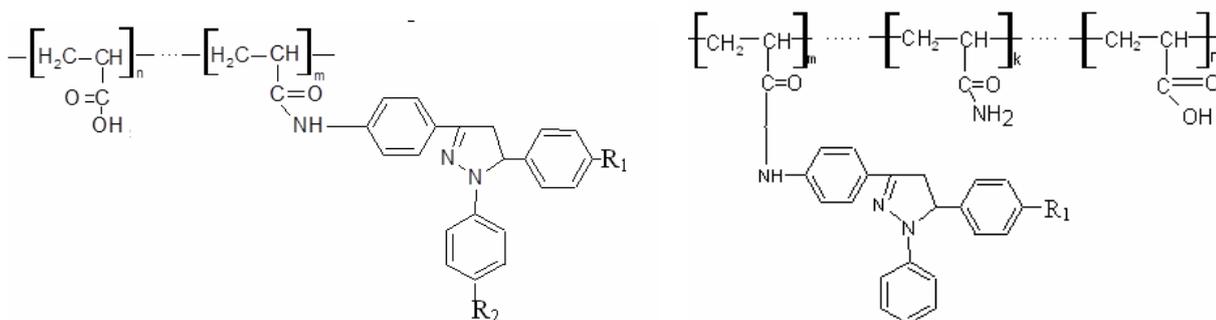
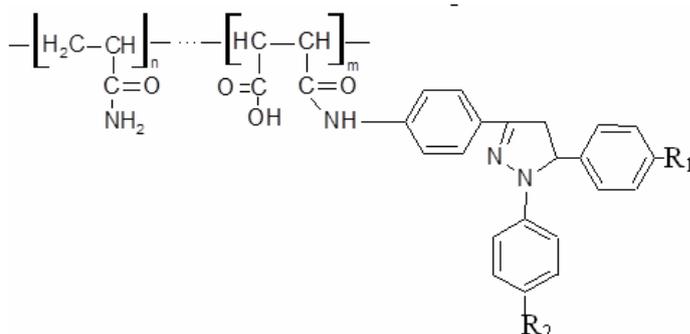


Схема 2. (продолжение)

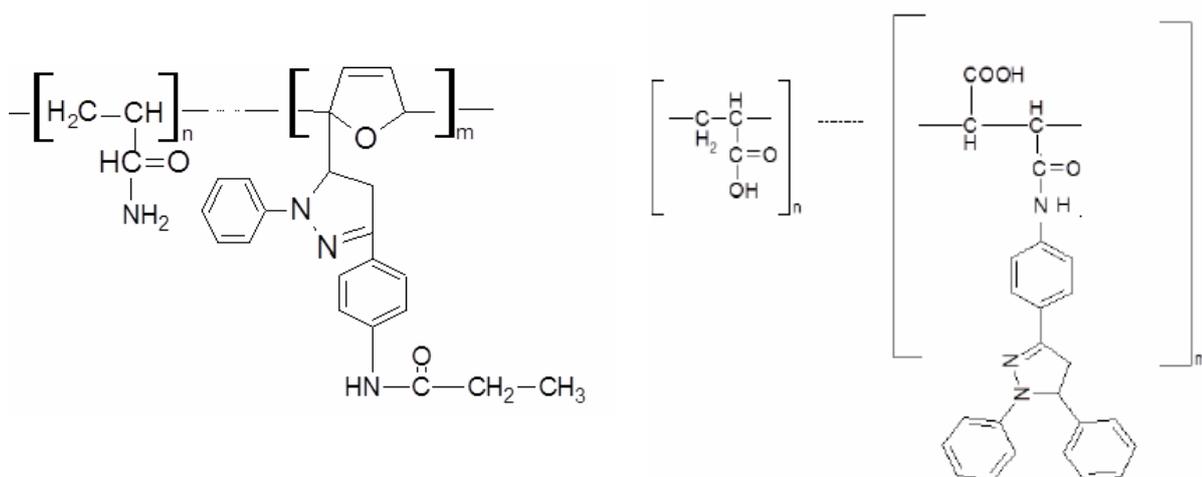


AK-(Пир)AA

AK-AA-(Пир)AA



AA-(Пир)MA (где R₁ = H, OCH₃, F, Cl, Br; R₂ = H, Cl)



AA-ФурПир

AK-MA(ТФП)

Рисунок 2. Сополимеры АК, АА и N-гетарилакриламида (или N-гетарилмалеамида), АА и 2-гетарилфурана, содержащие фрагменты замещенных 1,3,5-триарил-2-пиразолина (обозначения заместителей при соответствующих структурных формулах)

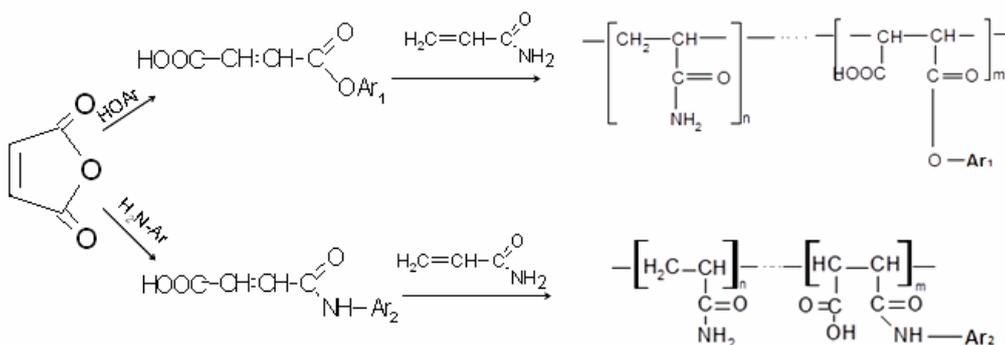


Схема 3. Общая схема получения сополимеров акриламида и О-гетарилмалеатов (первый путь), акриламида и N-гетарилмалеамидов (второй путь)

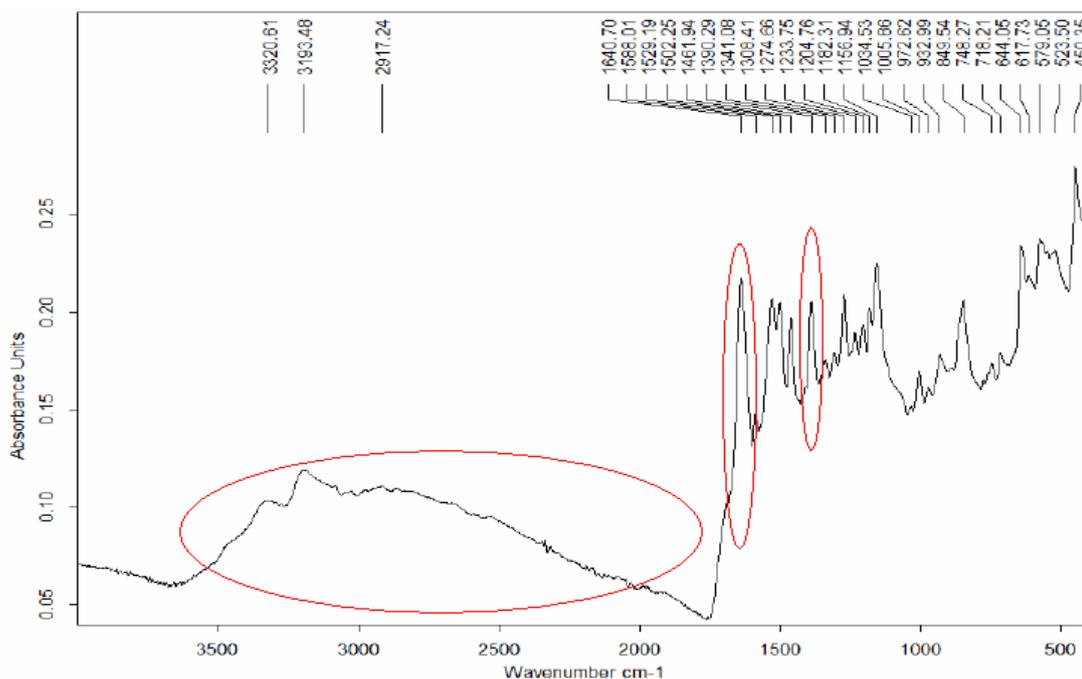


Рисунок 3. ИК-спектр мономера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеимида

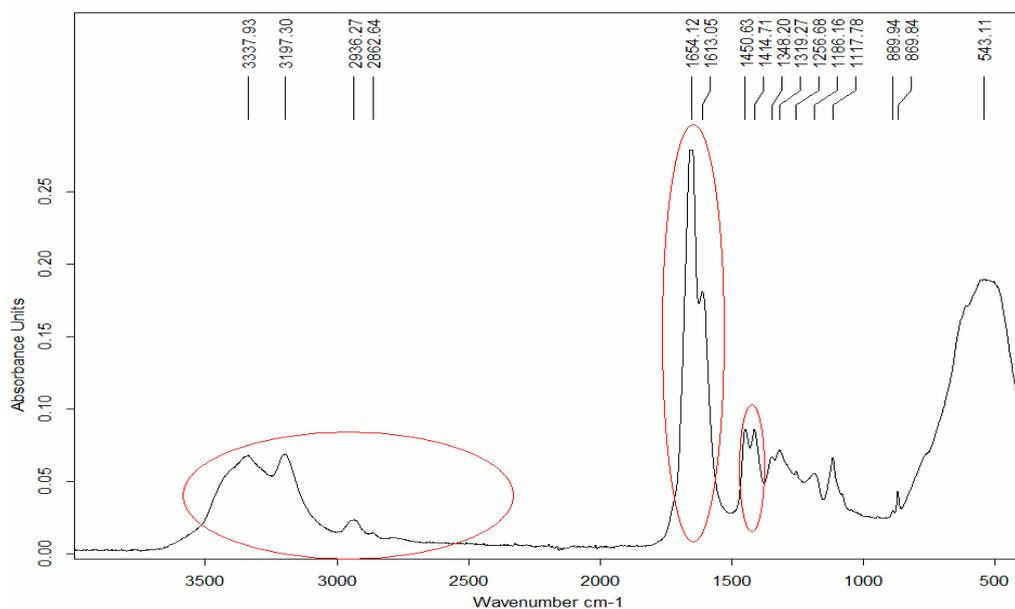


Рисунок 4. ИК-спектр сополимера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеимида и акриламида – АА-(АЖ)МА

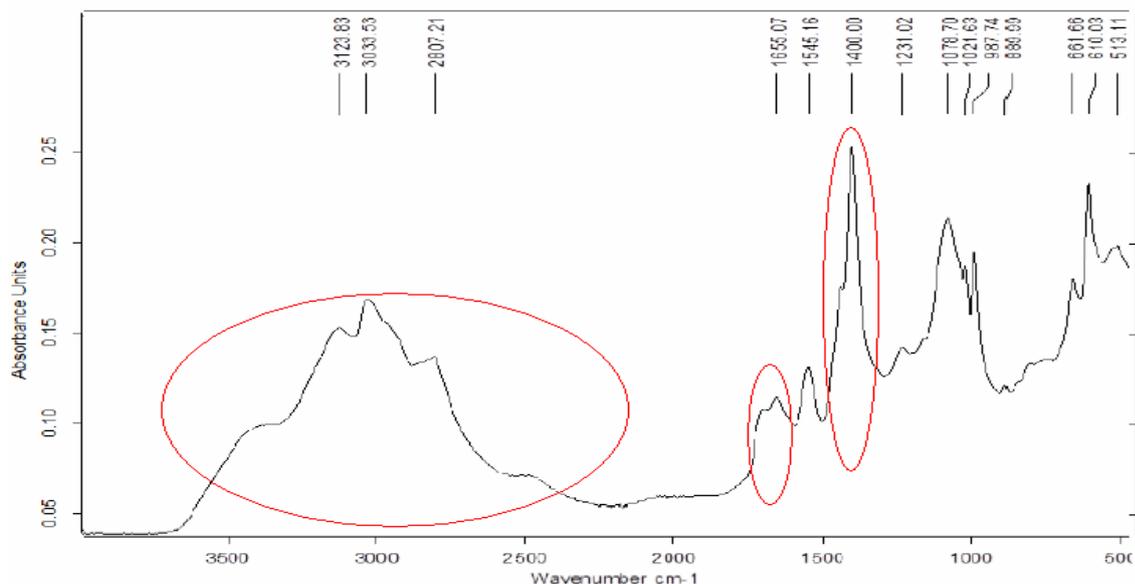


Рисунок 5. ИК-спектр сополимера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида, акриловой кислоты и акриламида – АК-АА-(АЖ)АМ

Полученные таким образом сополимеры АК, АА и специально функционализированных люминофоров представляют собой твердые флуоресцирующие образцы, легко растворимые в воде. Вследствие возможного загрязнения сополимеров исходными люминофорами контроль чистоты конечных продуктов проводили методом ТСХ – сополимеры оставались на линии старта, а возможные флуоресцирующие загрязнения элюировались. Очистка конечных продуктов проводилась путем пересадки их из водных растворов ацетоном или метанолом.

Проведенные нами исследования (электронные спектры поглощения и флуоресценции, ИК-спектры) подтверждают образование выше указанных структур.

Подтверждением образования полученных сополимеров является ИК-спектры (интенсивные пики в области $1600\div 1750\text{ см}^{-1}$ соответствует $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$, CONH-Ar , $-\text{COOAr}$ – группам, в области $\approx 2500\div 3600\text{ см}^{-1}$ интенсивные структурированные полосы поглощения обусловлены валентными колебаниями свободных гидроксильных, карбоксильных и аминогрупп и множеством образовавшихся водородных связей различных типов – между $-\text{COOH}$ и $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONH-Ar}$, $-\text{COOAr}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N=}$ гетероциклов и, безусловно, между самими карбоксильными группами. Однако необходимо учесть также и то, что макромолекулы находятся в виде сложных неупорядоченных клубков и что все указанные группы макромолекул находятся в мало предсказуемых взаимных положениях (не всегда доступных к образованию водородной связи). Как видно из примера представленных ИК спектров (Рис. 3-5; наиболее информативные области спектров отмечены овалами) N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида, сополимера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида и акриламида и сополимера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида, акриловой кислоты и акриламида различия существенные как в указанных областях спектра, так и в области «отпечатков пальцев», и, в то же время, в каждом из них имеются характерные полосы поглощения, соответствующие их химическому строению и межмолекулярному и внутримолекулярному (между группами разных элементарных звеньев одной макромолекулярной цепи) взаимодействию $-\text{COOH}$ с $-\text{NH}_2$, $-\text{NH-Het}$ и $-\text{N=}$ гетероциклов. Так сравнение ИК-спектров (по положению, интенсивности, и форме полос) мономера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида (Рис. 3) и сополимера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида и акриламида – АА-(АЖ)МА (Рис. 4) позволяет отметить существенный вклад поглощения амидных групп (1654 см^{-1}) для АА-(АЖ)МА, межмолекулярное и внутримолекулярное взаимодействие $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$ - групп для N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида (область $3600\text{-}1800\text{ см}^{-1}$), а сравнение этих спектров со спектром сополимера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида, акриловой кислоты и акриламида – АК-АМ-(АЖ)АМ (Рис. 5) позволяет выявить существенный вклад по-

глошение в различные Н-комплексы карбоксильных групп с $-NH_2$, $-NH-Het$ и $-N=$ гетероциклов и с другими $-COOH$ (суммарный многополосный контур от 3500 до 2400 см^{-1}) и деформационных колебаний метиленовых групп (1400 см^{-1}), что соответствует различию в строении взятых для примера соединений. Аналогичные взаимодействия, а, следовательно, и проявления в ИК спектрах наблюдаются при изменении химического строения и для других мономеров и сополимеров.

Рассмотрение электронных спектров поглощения и спектров флуоресценции водных растворов исходных люминофоров (только тех, которые растворимы в воде – рибофлавин, трипафлавин и акридиновый желтый) и сополимеров на их основе (Табл. 1) показывает, что в большинстве случаев положение максимумов полос поглощения и флуоресценции мало изменяется при переходе от исходного люминофора к сополимеру. Для соединений, содержащих структурные фрагменты ряда 1,3,5-триарилпиразолинов (2-пиразолины не растворимы в воде) можно рассматривать только данные для сополимеров и влияние заместителей на положение λ_{max} . Для них наблюдаются общеизвестные явления – коротковолновое смещение полос при введении донорного заместителя (CH_3O-) и длинноволновое смещение при введении акцепторных заместителей ($F-$, $Cl-$, $Br-$).

Таблица 1. Спектральные характеристики исходных соединений и сополимеров

№ п/п	Название исходных люминофоров и условные обозначения сополимеров	Максимум полосы поглощения λ_{max} , нм	Максимум полосы флуоресценции λ_{max} , нм
1	Рибофлавин (РФ)	358; 444	525
1а	АК-(РФ)АА	355; 446	530
1б	АК-АА-(РФ)АА	373; 445	532
2	Трипафлавин (ТФ)	447	508
2а	АК-(ТФ)АА	460	527
2б	АК-АА-(ТФ)АА	455	525
3	Акридиновый желтый (АЖ)	436	511
3а	АК-(АЖ)АА	455	512
3б	АК-АА-(АЖ)АА	455	511
4а	АК-(Пир)АА	380	495
4б	АК-АА-(Пир)АА	366	455
4в	АК-АА-(Пир)АА: $R_1 = CH_3O$	360	396
4г	АК-АА-(Пир)АА: $R_1 = F$	365	498
4д	АК-АА-(Пир)АА: $R_1 = Cl$	377	500
4е	АК-АА-(Пир)АА: $R_2 = Cl$	383	505
4ж	АК-АА-(Пир)АА: $R_1 = Br$	380	505
5	АА-ФурПир	368	495
6	7-Гидрокси-4-метилкумарин (ГМК)	320	450
7	АК-(ГМК)МА	322	453

Экспериментальная часть

ИК-спектры полимеров измерялись в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$, 32 сканирования с разрешением 4 см^{-1} на спектрометре ALPNA производства Bruker, измерительный модуль ALPNA-P (для измерений Нарушенного Полного Внутреннего Отражения), Кристалл-алмаз.

Электронные спектры поглощения измеряли для водных растворов на спектрофотометре «Hitachi-3210», спектры флуоресценции – на спектрофотометре „Hitachi 850”. (длина волны возбуждения выбирались в максимуме полосы поглощения изучаемого соединения).

Синтез полиакриловой кислоты

Очистка акриловой кислоты. Реактивная акриловая кислота содержит стабилизатор, олигомеры и продукты окисления - поэтому требуется её очистка непосредственно перед каждым использованием. Очистку акриловой кислоты от стабилизатора, олигомеров и продуктов окис-

ления проводили перегонкой при атмосферном давлении в присутствии ингибитора – гидрохинона (во избежание полимеризации).

Получение ПАК (выбор растворителя для полимеризации). В две круглодонные колбы вместимостью 100 мл, оснащенные обратными холодильниками, помещали по 5 мл акриловой кислоты. В колбы добавили по 30 мл, в первую – этилацетата, а во вторую – бензола. Колбы нагревали до кипения (глицериновая баня – 80 °С). К кипящим растворам добавляли по 50 мг перекиси бензоила (ПБ). Наблюдали выпадение осадка через 1–1,5 часа. После охлаждения реакционных смесей полученную полиакриловую кислоту фильтровали на воронке Бюхнера, промывали растворителем и сушили.

Бензол обеспечивает более высокий выход полимерного продукта (4.7 г против 4.5 г в случае этилацетата), следовательно, он является более предпочтительным для проведения полимеризации.

Получение полиакриламида. В круглодонной колбе вместимостью 200 мл, оснащенной обратным холодильником, растворяли 5 г акриламида в 80 мл этилацетата. Колбу помещали в нагретую ($t = 80$ °С) глицериновую баню и после полного растворения акриламида, добавляли 250 мг динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Через 1,5 часа наблюдали выпадение обильного осадка. После охлаждения реакционной смеси полученный полиакриламид фильтровали на воронке Бюхнера, промывали растворителем и сушили. Выход готового продукта – количественный.

Модификация строения полиакриламида и полиакриловой кислоты

Синтез и очистка N-гетарилмалеамидов и гетарилмалеатов. Общая методика синтеза N-гетарилзамещенных амидов и эстеров малеиновой кислоты. В реакционные сосуды помещали по 0,5 г исходных H₂N- и HO-содержащих люминофоров и по 1 г малеинового ангидрида. Сосуды наполняли инертным газом, закрыли хлоркальциевыми трубками и помещали для сплавления в глицериновую баню с температурой $t = 150$ °С. По окончании сплавления (затвердевание плава), реакционную смесь обрабатывали водой, осадки отфильтровывали, в дальнейшем очищали перекристаллизацией из этилацетата и использовали для полимеризации.

Синтез сополимеров акриловой кислоты, акриламида и акрилата рибофлавина (оптимизация условий реакции)

Синтез сополимера АК, АА и акрилата рибофлавина. В круглодонной колбе вместимостью 100 мл, оснащенной обратным холодильником, растворяли 2,74 г полиакриловой кислоты в 50 мл диоксана. Раствор нагревали до полной гомогенизации, добавляли 1,5 мл тионилхлорида (SOCl₂) и реакционную смесь нагревали около часа – до прекращения выделения газообразных продуктов реакции. К смеси добавляли 40 мг рибофлавина и продолжали нагревание 1.5 часа, далее добавляли 5 мл конц. раствора NH₃ и нагревали 30 минут. После охлаждения реакционной смеси полученный сополимер выделяли и очищали переосаждением. Выход продукта 2.56 г.

Синтез сополимера АК и акрилата рибофлавина. В круглодонной колбе вместимостью 100 мл, оснащенной обратным холодильником, при нагревании растворяли 1 г полиакриловой кислоты в 50 мл диоксана. К раствору ПАК добавляли 0,5 мл тионилхлорида (SOCl₂) в 10 мл диоксана, нагревали около часа, добавляли 40 мг рибофлавина и нагревание продолжали 1.5 часа. После охлаждения реакционную смесь обрабатывали водой, полученный сополимер выделяли, переосаждали и сушили. Выход продукта 0.75 г.

Синтез сополимера АК, АА и акрилата рибофлавина. В круглодонной колбе вместимостью 100 мл, оснащенной обратным холодильником, растворяли при нагревании 1 г полиакриловой кислоты в 50 мл диоксана, добавляли раствор 0,5 мл тионилхлорида в 10 мл диоксана и нагревали около часа, затем добавляли 30 мг рибофлавина и нагревали еще 1.5 часа. Далее приливали 5 мл конц. раствора NH₃, нагревали 30 минут. После охлаждения реакционной смеси полученный сополимер выделяли, переосаждали и сушили. Выход продукта 1.0 г.

Синтез сополимера акриловой кислоты, акриламида и N-[3,6-диамино-3-акридинил]акриламида. Синтез проводили аналогично предыдущему, однако триафлавин предварительно растворяли в ДМФА (25 мг триафлавина в 10 мл ДМФА), нагревание продолжали 1.5 часа, приливали 5 мл NH₃ и нагревали ещё 30 минут. После охлаждения реакционной смеси полученный сополимер выделяли, переосаждали, сушили. Выход продукта 1.12 г.

Синтез сополимера акриловой кислоты, акриламида и N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]акриламида проводили аналогично предыдущему синтезу с участием триафлавина. Выход продукта 80 %.

Общая методика синтеза сополимера акриловой кислоты и N-[4-(1,5-диарил-2-пиразолин-3-фенил)малеамидов. Синтез проводили аналогично предыдущим – с участием триафлавина и акридинового желтого, однако прибавляли раствор 50 мг замещенного 2-пиразолина в 5 мл диоксана и нагревали 1.5 часа, приливали 5 мл NH₃ и нагревали 30 минут. После охлаждения реакционной смеси сополимеры выделяли, пересаждали (ацетоном или метанолом), сушили. Получены целевые продукты с количественными выходами:

- сополимер со структурным фрагментом 1-фенил-3-(4-аминофенил)-5-(4-фторофенил)-2-пиразолина;
- сополимер со структурным фрагментом 1-фенил-3-(4-аминофенил)-5-(4-метоксифенил)-2-пиразолина;
- сополимер со структурным фрагментом 1-(4-хлорофенил)-3-(4-аминофенил)-5-фенил-2-пиразолина;
- сополимер со структурным фрагментом 1-фенил-3-(4-аминофенил)-5-(4-хлорофенил)-2-пиразолина;
- сополимер со структурным фрагментом 1-фенил-3-(4-аминофенил)-5-(4-бромфенил)-2-пиразолина;

Синтез сополимера акриламида и 1-фенил-3-(4-N-пропиониламинофенил)-5-(2-фурил)-2-пиразолина. В круглодонной колбе вместимостью 100 мл, оснащенной обратным холодильником, растворяли 500 мг акриламида в 25 мл этилацетата. Смесь нагревали до полной гомогенизации. К раствору добавляли 50 мг 1-фенил-3-(4-N-пропиониламинофенил)-5-(2-фурил)-2-пиразолина и реакционную смесь нагревали до полного растворения мономера, далее добавляли ДАК (50 мг) и нагревали еще 1.5 часа. После охлаждения реакционной смеси полученный сополимер фильтровали на воронке Бюхнера, промывали растворителем и сушили. Выход количественный.

Синтез сополимеров акриламида и малеата 7-гидрокси-4-метилкумарина. В круглодонной колбе вместимостью 100 мл, оснащенной обратным холодильником, растворяли 2 г акриламида в 30 мл этилацетата. Раствор нагревали до полного растворения акриламида, добавляли 50 мг малеата замещенного кумарина и нагревали до гомогенизации реакционной среды. Далее добавляли 50 мг инициатора и нагревали еще 1.5 часа. После охлаждения реакционной смеси полученный сополимер фильтровали на воронке Бюхнера, промывали растворителем и сушили. Выход 2.19 г.

Синтез сополимеров акриламида и малеатов рибофлавина. В круглодонной колбе вместимостью 100 мл, оснащенной обратным холодильником, растворяли 500 мг акриламида в 25 мл этилацетата. Смесь нагревали до полного растворения акриламида, добавляли 30 мг малеата, нагревали до полного растворения, добавляли ДАК и нагревали еще 1.5 часа. После охлаждения реакционной смеси полученный сополимер фильтровали на воронке Бюхнера, промывали растворителем, очищали и сушили. Выход 1.9 г.

Выводы

1. Исследованы условия образования сополимеров производных акриловой кислоты (N-гетарилакриламидов и O-гетарилакрилатов), обладающими флуоресцентными свойствами. Оптимальными условиями в синтезе сополимеров акриламида, N-гетарилмалеамидов, гетарилмалеатов является осадительная сополимеризация в среде апротонных растворителей (диоксан, этилацетат), вызываемая инициаторами радикальной полимеризации (перекись бензоила, ДАК). Синтез флуоресцирующих производных ПАК, а также сополимеров ПАК и ПАА целесообразнее проводить прививкой amino- и гидроксилсодержащих люминофоров, используя готовую ПАК. Синтез протекает в негомогенных условиях, а, следовательно, без упорядочения положения прививки на структурных звеньев –CH₂–CH(COOH)–.

2. Получен ряд сополимеров ПАА и ПАК, содержащих флуоресцентные структурные фрагменты (используя акридиновый желтый, рибофлавин, триафлавин, замещенные 1,3,5-трифенил-2-пиразолина, 1-фенил-3-(4-N-пропиониламино/фенил)-5-(2-фурил)-2-пиразолин и 7-гидрокси-4-метилкумарин). Синтезированные сополимеры легко растворяются в воде и водные растворы обладают люминесцентными свойствами. Совместный анализ ИК-спектров, спектров поглощения и люминесценции исходных соединений и сополимеров подтверждает наличие в сополимерах структурных фрагментов (амидных групп, карбоксильных групп, гетарилзамещенных акриламидов, гетарилзамещенных акрилатов, малеамидов и малеатов), а также,

для твердого состояния, существенных межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий между протонодонорными и протоноакцепторными группами макромолекул.

Литература

1. Shkumat A. P. Copolymers of acrylamide, N-substituted amids of maleinic acid and adducts of maleic acid - 1,3-diaryl-5-(furyl)-2-pyrazolines. International Conference Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles (CNCH-2006), Kharkiv, Ukraine, October 2-7, 2006/ Book of Abstracts – P. 214.
2. Шкумат А.П. Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими свойствами. VIII. Водорастворимые сополимеры акриламида и N-замещенных амидов малеиновой кислоты // Вісник Харківського національного університету. 2011. № 976. Хімія. Вип. 20(43). – с. 74-83.
3. Шкумат А.П. Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими свойствами. IX. Новые водорастворимые сополимеры акриламида // Вісник Харківського національного університету. 2012. № 1026. Хімія. Вип. 21(44). – с. 126-133.
4. Шкумат А. П., Пустоварова Ю.Ю. Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими свойствами. XI. Новые синтезы сополимеров на основе полиакриламида // Вісник Харківського національного університету. 2014. № 1136. Серія "Хімія". Вип. 24 (47) – с. 89-100.
5. Абрамова Л.И. Полиакриламид // Л.И. Абрамова, Э.П. Байбурдов – М.: Химия, 1992. – 192с.
6. Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // В.Ф. Куренков // Соросовский образовательный журнал. – 1997. - №5, С 48-53.
7. Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management / R.E. Sojka, D.L. Bjerneberg, J.A. Entry [et al.] // Advances in Agronomy. - 2007. Vol 92, P. 75-162.
8. Патент 2426545 РФ. Способы получения флуоресцентных производных декстранов. // Шкурупий В.А., Лузгина Н.Г., Троицкий А.В., Гуляева Е.П. // заяв. 2010116514/15, 26.04.2010.
9. Human identification analysis to forensic purposes with two mitochondrial markers in polyacrylamide mini gel / Luciana Caenazzo, Francesca Ceola, Elena Ponzano, Enrico Novelli // Forensic Science International: Genetics Supplement Series. – 2008. Vol. 1, N 1. – P. 266-268.
10. Acrylamide. TA:IARS Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, -2010.- Vol. 60.- R 389-433.
11. The multiplicative model for cancer risk assessment: applicability to acrylamide / Paulsson B, Granath F, Grawe J, Ehrenberg L, Tornqvist M. // Cancirogenesis.- 2009. -Vol. 22, № 5.- P 917.
12. Relationship between acrylamide reproductive and neurotoxicity in male / Tyl R.W., Marr M.C., Myers C.B., Floss W.P. //Report Toxicol. -2010. - Vol. 14, № 2- P 147-57
13. Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management / R.E. Sojka, D.L. Bjerneberg, J.A. Entry [et al.] // Advances in Agronomy. - 2007. Vol 92, P. 75-162.
14. Owen A.T. The preparation and ageing of acrylamide acrylate copolymer flocculant solutions // A.T. Owen, P.D. Fawell, J.D. Swift // Inter-national Journal of Mineral Processing. – 2007. – Vol. 84, N 1 – 4. – P. 3 – 14. 608 с.
15. Smith E. A. Acrylamide and polyacrylamide: a review of production, use, environmental fate and neurotoxicity / E. A. Smith, E. W. Oehme // IARS Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. - 2012.- Vol. 100A.- P. 389-433.

References

1. Shkumat A. P. Sopolimers of acrylamide, N-substituted amids of maleinic acid and adducts of maleic acid - 1,3-diaryl-5-(furyl)-2-pyrazolines. International Conference Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles (CNCH-2006), Kharkiv, Ukraine, October 2-7, 2006/ Book of Abstracts - P. 214.
2. Shkumat A.P. Poisk novy'h lyuminoforov s zadanny'mi fiziko-himicheskimi svoystvami. VIII. Vodorastvorimy'e sopolimery' akrilamida i N-zamesch'enny'h amidov maleinovy kisloty' //Vi'stnik Harki'vs'kogo naci'onaln'nogo uni'versitetu. 2011. № 976. Hi'mi'ya. Vip. 20(43). - s. 74-83.

3. Shkumat A.P. Poisk novy'h lyuminoforov s zadanny'mi fiziko-himicheskimi svoystvami. IX. Novy'e vodorastvorimy'e sopolimery' akrilamida // Vi'stnik Harki'vs'kogo naci'onol'nogo uni'versitetu. 2012. № 1026. Hi'mi'ya. Vip. 21(44). - s. 126-133.
4. Shkumat A. P., Pustovarova YU.YU. Poisk novy'h lyuminoforov s zadanny'mi fiziko-himicheskimi svoystvami. XI. Novy'e sintezy' sopolimerov na osnove poliakrilamida // Vi'stnik Harki'vs'kogo naci'onol'nogo uni'versitetu. 2014. № 1136. Seri'ya "Hi'mi'ya". Vip. 24 (47) - s. 89-100.
5. Abramova L.I. Poliakrilamid // L.I. Abramova, E.P. Bayburdov - M.: Himiya, 1992. - 192s.
6. Kurenkov V.F. Vodorastvorimy'e polimery' akrilamida // V.F. Kurenkov // Sorosovskiy obrazovatel'ny'y jurnal. - 1997. - №5, S 48-53.
7. Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management / R.E. Sojka, D.L. Bjorneberg, J.A. Entry [et al.] // Advances in Agronomy. - 2007. Vol 92, P. 75-162.
8. Patent 2426545 RF. Sposoby' polucheniya fluorescentny'h proizvodny'h dekstranov. // Shkurupiy V.A., Luzgina N.G., Troickiy A.V., Gulyaeva E.P. // zayav. 2010116514/15, 26.04.2010.
9. Human identification analysis to forensic purposes with two mitochondrial markers in polyacrylamide mini gel / Luciana Caenazzo, Francesca Ceola, Elena Ponzano, Enrico Novelli // Forensic Science International: Genetics Supplement Series. - 2008. Vol. 1, N 1. - P. 266-268.
10. Acrylamide. TA:IARS Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, -2010.- Vol. 60.- R 389-433.
11. The multiplicative model for cancer risk assessment: applicability to acrylamide / Paulsson B, Granath F, Grawe J, Ehrenberg L, Tornqvist M. // Cancirogenesis.- 2009. -Vol. 22, № 5.- P 917
12. Relationship between acrylamide reproductive and neurotoxicity in male / Tyl R.W., MarrM.C., Myers C.B., Floss W.P. //Report Toxicol. -2010. - Vol. 14, № 2- P 147-57
13. Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management / R.E. Sojka, D.L. Bjorneberg, J.A. Entry [et al.] // Advances in Agronomy. - 2007. Vol 92, P. 75-162.
14. Owen A.T. The preparation and ageing of acrylamide acrylate copolymer flocculant solutions // A.T. Owen, P.D. Fawell, J.D. Swift // Inter-national Journal of Mineral Processing. - 2007. - Vol. 84, N 1 - 4. - P. 3 - 14. 608 s.
15. Smith E. A. Acrylamide and polyacrylamide: a review of production, use, environmental fate and neurotoxicity / E. A. Smith, E. W. Oehme // IARS Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. - 2012.- Vol. 100A.- R. 389-433.

Поступила до редакції 5 жовтня 2016 р.

А.П. Шкумат, В.В. Семенченко. Пошук нових люмінофорів із заданими фізико-хімічними і хімічними властивостями. XII. N-Заміщені поліакриламід і кополімери N-гетарилзаміщених акриламідів, гетарилакрилатів, акриламідів та акрилової кислоти.

Розроблені нові підходи для створення похідних поліакрилової кислоти і поліакриламідів. Синтезовані і досліджені кополімери акриламідів, акрилової кислоти, N-гетарилзаміщених акриламідів і гетарилакрилатів, що мають люмінесцентні властивості. Вивчені ІЧ-спектри, електронні спектри поглинання і люмінесценції.

Ключові слова: синтез, акриламід, поліакриламід (ПАА), акрилова кислота, поліакрилова кислота (ПАК), O-арилакрилати, N-гетарилакриламідів, кополімери, люмінофори, ІЧ-спектри, електронні спектри поглинання і флуоресценції.

A.P. Shkumat, V.V. Semenchenko. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. XII. N-Substituted polyacrylamide and copolymers N-getarylsubstituted acrylamide, getarylacrylate, acrylamide and acrylic acid.

New approaches to create derivatives of polyacrylic acid and polyacrylamide were elaborated. Copolymers of acrylamide, acrylic acid, N-getarylsubstituted acrylamide and getarylacrylate having fluorescent properties were synthesized and investigated. The IR, UV-Vis absorption and luminescence spectra were studied.

Keywords: synthesis, acrylamide, polyacrylamide (PAA), acrylic acid, polyacrylic acid, O-arylacrylates, N-hetarylacrylamides, copolymers, luminophores, IR spectra, absorption and fluorescence spectra.