

УДК 547.7/8

ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ. VIII. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СОПОЛИМЕРЫ АКРИДАМИДА И N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2011 А. П. Шкумат

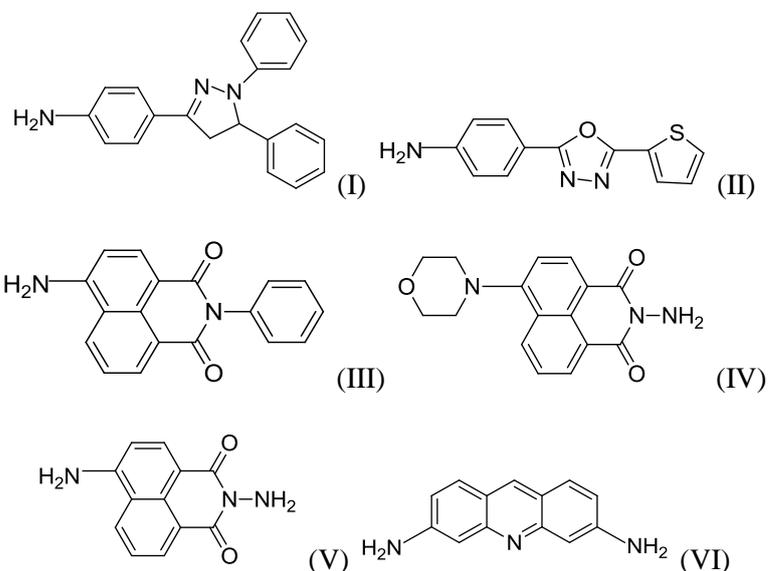
Синтезирована серия сополимеров акриламида, акриловой кислоты и N-замещенных амидов малеиновой кислоты. Исходные N-замещенные амиды малеиновой кислоты получены при взаимодействии малеинового ангидрида с соответствующими H_2N -производными гетероциклических соединений – люминофоров. Сополимеры получали взаимодействием мономеров в среде 1,4-диоксана (инициатор – азо-бис-изобутиронитрил). Изучены ИК-спектры, спектры люминесценции и поглощения сополимеров.

Ключевые слова: люминофоры, сополимеры акриламида, ИК спектры, спектры люминесценции, спектры поглощения.

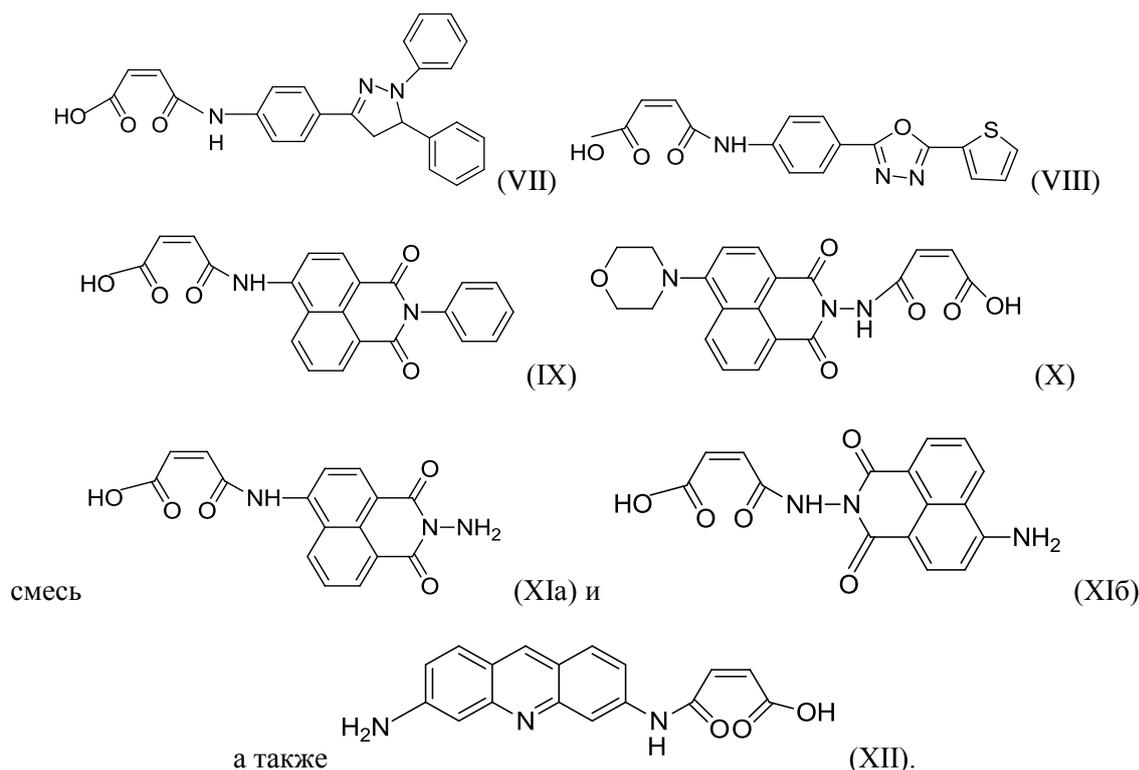
Водорастворимый полимер полиакриламид (ПАА, поли(2-пропенамид) или поли(1-карбамоилэтилен) - общая формула $(-CH_2CHCONH_2-)_n$) - неионогенный полимер, который обладает уникальными свойствами полиэлектролита, благодаря чему он широко применяется в качестве коагулянта, флокулянта, гелеобразователя, плёнообразователя и др. Частично гидролизированный ПАА и другие анионные производные ПАА, катионные производные, а также сополимеры акриламида (АА) с различными неионогенными и ионогенными мономерами - сополимеры с разной молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением, химическим составом и распределением звеньев исходных мономеров в цепи (линейные, разветвленные и сшитые) имеют разное функциональное назначение и различные области применения. Так ПАА в виде разбавленных водных растворов используется в горнохимической и угольной промышленности, черной и цветной металлургии, например, в качестве селективных флокулянтов при добыче, обогащении руд и регенерации ценных полезных ископаемых (уран, золото, титан, алюминий, железо и т.д.). В нефтегазодобывающей промышленности ПАА находит применение во время бурения скважин (в качестве стабилизаторов, регуляторов фильтруемости и реологических свойств буровых растворов, ускорителей проходки пород и структурообразователей почв для укрепления стенок скважин, для лучшего вытеснения нефти из пористых пород, создания защитных экранов для водоносного слоя и уменьшения содержания воды в добываемой нефти), а технический гель как водопоглощающий материал для ликвидации осложнений, связанных с обводнением нефти в негерметичных пространствах. Чрезвычайно важным является использование ПАА для эффективной очистки природных и промышленных сточных вод, улавливания и выделения ионов тяжелых металлов и токсичных веществ, что способствует решению экологической проблемы защиты окружающей среды, и, в частности, природных водоемов от загрязнений, а, также, как коагулянт для эффективной очистки природных и промышленных сточных вод в хозяйственно-питьевом водоснабжении и при производстве вина для осветления сусла и виноматериалов, а также для обезвоживания осадков на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности. Не только ПАА, но и его модификации и сополимеры с акриловой и малеиновой кислот уже используются в медицине, науке и промышленности. Так на их основе, например, создаются саморастворимые нити для хирургии, оболочки для капсул с улучшенными свойствами и др. Важно значение ПАА и для текстильной промышленности, особенно для создания тканей специального назначения. Кроме того, водорастворимые полимеры используются для создания защитных слоев, например, при упаковке удобрений; в научных целях такие полимеры используют для гель-приникающей хроматографии [1]. Вязкость промышленных образцов полиакриламида в некоторой степени зависит от рН, что ранее позволило нам использовать ПАА как компонент негорючего водного смазывающего материала [2, 3].

Получение водорастворимых люминесцирующих полимеров [4], которые могут использоваться в качестве добавки к промышленным образцам ПАА и их модифицированных вариантов

с целью высокоэффективного и надежного контроля содержания остаточного ПАА в рабочих смесях, сточных водах и т.д. – является важной задачей. Кроме того, в настоящем исследовании мы ставили задачу отработать метод придания высокой растворимости органическим люминофорам в воде и, таким образом, показать путь замены дорогих и подчас токсичных органических растворителей на воду. Указанные выше цели и задачи нашего исследования представляются важным и для их реализации необходимо было химически связать эффективные люминофоры различных классов с полимерной цепочкой водорастворимого полимера – ПАА. Для этого мы решили синтезировать сополимеры акриламида (АА) и производных малеиновой кислоты, выбрав в качестве перспективных мономеров производные малеаминовой кислоты, химически связав с азотом амидной группировки известные и эффективные люминофоры различных классов. Для этого люминофоры должны были содержать, например, аминогруппы, которые могли бы ацилироваться малеиновым ангидридом (МА) или хлорангидридом акриловой кислоты. На данном этапе исследования мы отдали предпочтение легко очищаемому малеиновому ангидриду так как хлорангидрид акриловой кислоты необходимо получать в момент реакции ацилирования и к тому же он склонен к самопроизвольной полимеризации. Предпочтение мы отдали аминзамещенным эффективным люминофорам, таким как: 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолин (I), 5-(4-аминофенил)-2-(2-тиенил)-1,3,4-оксадиазол (II), N-фенил-4-аминонафталимид (III), 4-морфолилнафталгидразид (IV), гидразид 4-аминонафталевой кислоты (V), 3,6-диаминоакридин (VI):



В случае люминофоров, содержащих два возможных центра ацилирования, при синтезе и в процессе дальнейших исследований учитывалась возможность их одновременного ацилирования. Ацилирование проводилось при нагревании растворов смеси H_2N -замещенного люминофора и свежеочищенного малеинового ангидрида в среде обезвоженного 1,4-диоксана или путем сплавления тонко измельченной смеси указанных соединений. В случае проведения ацилирования методом плава реагентов учитывалось, что при сильном нагревании могут образовываться соответствующие имиды, что, в принципе, нежелательно, так как это приведет к ограничению водорастворимости синтезированных сополимеров, однако без существенного изменения спектрально-люминесцентных характеристик продукта. Избыток малеинового ангидрида гидролизовали и нежелательную для синтеза малеиновую кислоту отмывали водой. Таким образом были получены следующие мономеры для сополимеризации с АА:



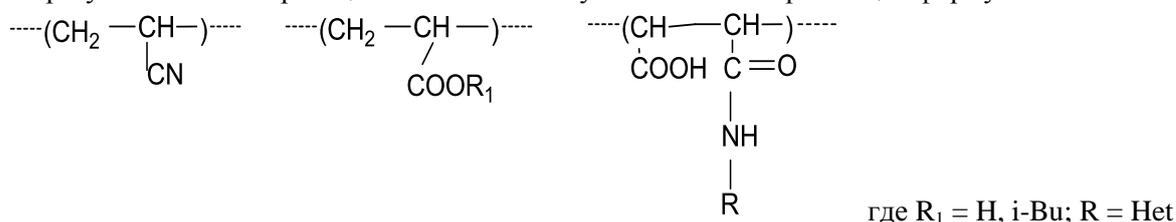
Основным методом синтеза полимеров на основе акриламида (АА) и других ненасыщенных амидов является радикальная полимеризация, которую можно проводить всеми известными способами: в массе кристаллических и расплавленных мономеров, в растворе, эмульсии и суспензии. В данной работе для сополимеризации указанных выше мономеров с АА был выбран метод осадительной полимеризации в среде 1,4-диоксана, что позволило ограничить рост молекулярной массы сополимеров, так как получаемые модифицированные полиакриламиды (МПАА) ограниченно растворимы в 1,4-диоксане. Следует отметить, что осадительную полимеризацию, обычно, проводят в индивидуальных и органо-водных средах (низшие алифатические спирты - метанол, этанол, изопропанол, трет-бутанол, а также диоксан, ацетон, ацетонитрил, тетрагидрофуран и другие), которые являются растворителями для мономеров и осадителями для полимеров. Поэтому вначале полимеризации реакционная смесь гомогенна, а по мере протекания реакции происходит выделение полимера и процесс проходит уже в гетерофазных условиях. 1,4-Диоксан был выбран в качестве растворителя для сополимеризации из-за особой легкости растворения в нем всех мономеров.

В качестве инициаторов, обычно, применяют инициаторы различных классов - персульфаты и пербораты щелочных металлов и аммония, пероксид бензоила, ДАК, УФ - и γ -излучение. В данной работе мы выбрали динитрила азо-бис-изомалянной кислоты (ДАК) поскольку он легко очищается методом перекристаллизации из метанола.

В процессе работы выяснилась одна интересная особенность 1,4-диоксана как растворителя для осадительной сополимеризации - в тех условиях реакции, которые мы выбрали. Известно, что при хранении (особенно на свету) в нем легко образуются, гидроперекисные соединения. При нагревании гидроперексиды разрушались и легко, иногда до введения основного инициатора, вызывали сополимеризацию. Инициатор радикальной полимеризации ДАК мы вводили в реакционную среду, нагретую до нужной температуры (выше 70 °С), чтобы исключить начало реакции при более низких температурах и создать более приемлемые условия реакции. Необходимость создания примерно одного температурного режима проведения реакций вытекает из того, что при гетерофазной сополимеризации различие условий роста макромолекул в различных фазах (в растворе и внутри глобул) существенно влияет на состав образующихся макромолекул сополимера. Кроме того, при гетерофазной сополимеризации на неоднородность по составу существенно влияют различия в растворимостях и сорбционных способностях мономеров на полимерных частицах. Так, известно [1], что в случае гетерофазной сополимеризации АА с

малеиновой кислотой в диоксане была зафиксирована «аномально» высокая неоднородность по составу. Указанные выше осложнения, которые экспериментально трудно устранимы, по нашему мнению, существенно не скажутся на спектрально-люминесцентных характеристиках сополимеров.

В результате полимеризации нами были получены сополимеры общей формулы:



Промышленные образцы полиакриламида имеют в своем составе свободную карбоксильную группу, т.е. по сути это сополимеры акриламида и акриловой кислоты, и присутствующая карбоксильная группа придает полимерам свойства полиэлектролита. Так как исследуемые сополимеры были получены в обезвоженном растворителе, то содержание элементарных звеньев, соответствующих акриловой кислоте ничтожно мало, в связи с чем для сополимеров **XIIIг**, **XIIIд** и **XIIIе** такие элементарные звенья вводились целенаправленно.

В случае люминофоров, которые могут вступать в окислительно-восстановительные реакции, следует, как показал наш опыт, создавать во время реакции инертную газовую среду. Так, при получении сополимера с химически связанным производным 2-пиразолина, оказалось возможным протекание параллельной реакции превращения 2-пиразолинового фрагмента в пиразольный.

Ход реакции и полнота вхождения флуоресцирующего мономера в целевой сополимер легко контролировались по падению интенсивности флуоресценции раствора, выделенного нами из реакционной среды. Остаточная флуоресценция раствора из реакционной суспензии сравнивалась с исходной интенсивностью флуоресценции реакционной среды до введения инициатора сополимеризации. Синтезированные высокомолекулярные соединения – твердые аморфные вещества люминесцирующие как в твердом состоянии так и в смешанных органико-водных растворителях и воде. Молекулярная масса одного из сополимеров – **XIII** была определена методом мембранной осмометрии, используя в качестве полупроницаемой для воды мембраны пленку из регенерированной целлюлозы – целлофана. Результаты эксперимента – молекулярная масса около 99000. Осмометрические исследования всех сополимеров, полученных в настоящей работе и новых - цель последующих исследований. Низкая молекулярная масса МПАА по сравнению с таковой для промышленных образцов ПАА - результат использования в процессе синтеза высокой концентрации инициатора, внесение его уже в разогретую реакционную смесь. Как следствие, в реакционной среде создается, с одной стороны, высокая концентрация образующихся из инициатора радикалов, с другой, высокая концентрация растущих макрорадикалов. Значительное влияние на рост молекулярной массы растущих макромолекул сополимеров играет увеличение времени жизни макрорадикалов, образовавшихся после присоединения мономера-гетероцикла, вследствие значительной делокализации неспаренного электрона, и стерических затруднений для дальнейшей реакции после присоединения объемного мономера-гетероцикла.

Для синтезированных сополимеров были измерены ИК-спектры (в таблетках KBr), а также спектры поглощения и люминесценции синтезированных сополимеров акриламида, акриловой кислоты и N-гетарилзамещенных амидов малеиновой кислоты. В качестве примера на рис.1 – рис.2 приведены соответствующие спектральные кривые.

ИК спектры синтезированных сополимеров содержат полосы поглощения алифатических групп (CH, CH₂ и CH₃) и амидных групп, а также ароматических радикалов. Следует, однако, отметить, что интенсивность полос, соответствующих поглощению связей люминесцирующих фрагментов из-за их общей низкой концентрации видна только в сравнении с незамещенным ПАА. Поглощение же фенилов и прочих ароматических структур, присущих элементарным звеньям люминофоров - модифицирующих ПАА существенно изменяет интенсивность и форму спектральной кривой только в области 1500-1750 см⁻¹ и вблизи 3000 см⁻¹.

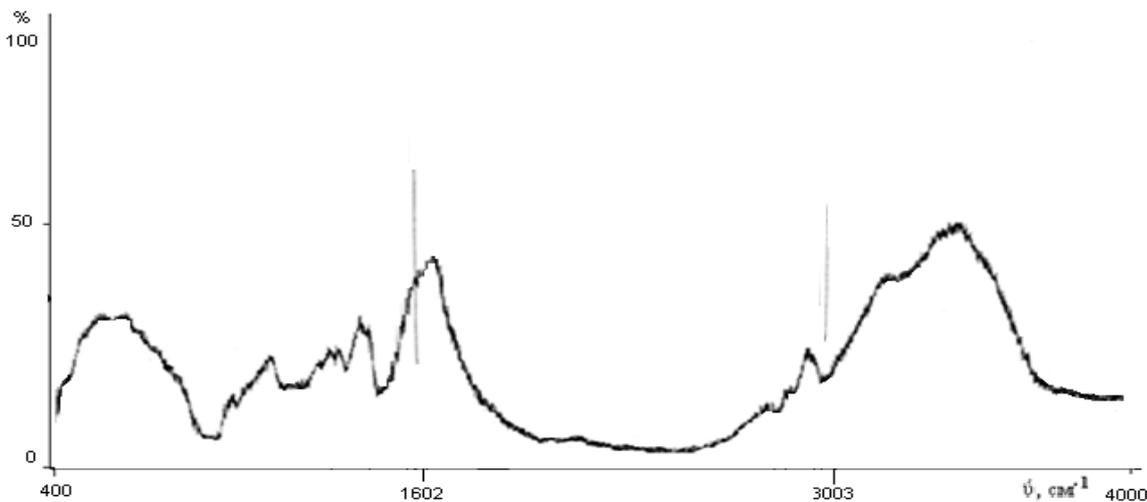


Рис. 1. ИК спектр сополимера акриламида и 1,5-дифенил-3-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина

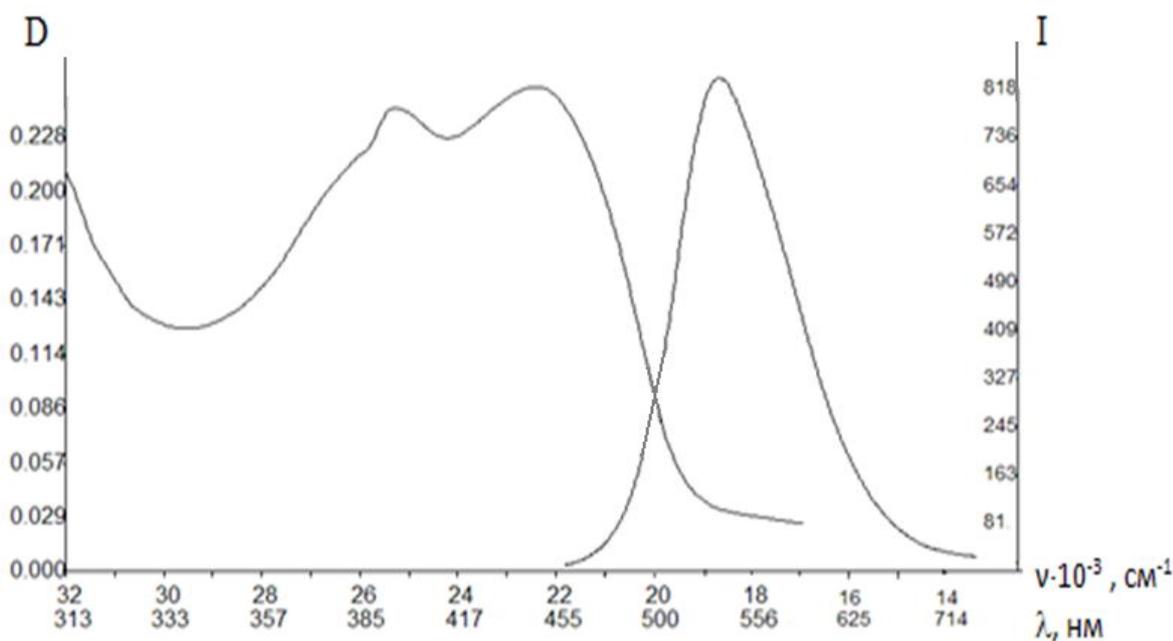


Рис. 2. Спектр поглощения и флуоресценции сополимера 3-(6-аминоакридин-3-ил-карбоил) акриловой кислоты и акриламида (XVIII)

Полученные высокомолекулярные соединения интенсивно люминесцируют в воде (см. табл. 1) и смешанных растворителях с ν_{\max} в области $18200 - 26000 \text{ cm}^{-1}$. Наличие люминесценции и интенсивных полос поглощения в спектрах поглощения в области $36000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$ однозначно показывает, что в цепи макромолекул содержатся фрагменты химически связанных с полимерной цепью люминофоров. Следует отметить, что для сополимера XVII наблюдается по две полосы поглощения и флуоресценции, что указывает на то, что ацилирование исходного гидразида 4-аминонафталевой кислоты прошло как по одной, так и по другой группе и в макромолекуле присутствуют в равном количестве элементарные звенья от мономеров XIa и XIб. Для сополимеров XIIIг – XIIIе двухполосность в спектрах поглощения и флуоресценции связана с наличием в макромолекуле одновременно элементарных звеньев с 2-пиразолиновым циклом и пиразольным циклом - из-за частичного окисления соответствующего 2-пиразолина в пиразол:

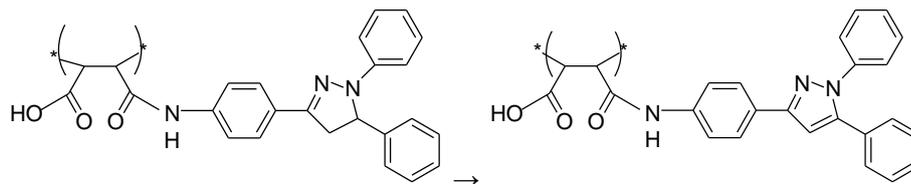


Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства полученных водорастворимых полимеров

Сополимер	Поглощение	Люминесценция
	$\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$
ХШа	27,0	21,7
ХШб	27,0	21,7
ХШв	27,0	21,7
ХШг	33,2	25,5; 21,7
ХШд	34,5	25,5; 21,7
ХШе	36,1	25,5; 21,7
ХШж	27,0	21,7
XIV	33,1	26,0
XV	26,0	20,4
XVI	23,9	18,2
XVII	30,0; 23,9	24,2; 18,2
XVIII	22,3	18,7

Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры поглощения синтезированных сополимеров (в таблетках KBr) измеряли на спектрометре IR-75. Электронные спектры поглощения измеряли для водных растворов сополимеров на спектрофотометре "Hitachi-3210", спектры флуоресценции - на спектрофотометре "Hitachi-4010" (длина волны возбуждения выбирались в максимуме полосы поглощения изучаемого соединения).

Синтез 1,5-дифенил-3-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина (VII). Синтез 1,5-дифенил-3-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина проводили в две стадии.

Стадия 1: синтез 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолина солянокислого.

В круглодонную колбу, вместимостью 2 л, помещали 10 г (0,03 моль) 1,5-дифенил-3-(N-ацетил-4-аминофенил)-2-пиразолина, добавляли 700 мл изопропилового спирта и 250 мл концентрированной HCl. Реакционную смесь кипятили в течение трех часов до прекращения выпадения осадка. Полученный осадок фильтровали на воронке Бюхнера, промывали водой и сушили в темном месте. Тпл.=180-182°C. Выход: 9,7 г (97 %).

Стадия 2: синтез 1,5-дифенил-3-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина. В круглодонную колбу, вместимостью 250 мл, снабженную обратным холодильником помещали 9,7 г (0,028 моль) 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолина солянокислого, 5,4 г (0,055 моль) малеинового ангидрида, 110 мл 1,4-диоксана и кипятили в течение 4-5 часов до полного растворения веществ. Полученный продукт высаживали большим объемом дистиллированной воды (до 1л) и фильтровали на воронке Бюхнера.

Тпл. = 205 - 206 °С. Выход: 9,5 г (93 %).

Синтез 5-(4-малеамидофенил)-2-(2-тиенил)-1,3,4-оксодиазола (VIII). В круглодонную колбу, вместимостью 250 мл, помещали 1,5 г (0,004 моль) 5-(4-аминофенил)-2-(2-тиенил)-1,3,4-оксодиазола солянокислого, 1г (0,01 моль) малеинового ангидрида и 60 мл 1,4-диоксана. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4-5 часов до полного растворения осадка. Полученный продукт высаживали дистиллированной водой (1 л), фильтровали на воронке Бюхнера. Тпл. - 170 °С. Выход: 1,5 г (92 %).

Сополимеризация акриламида и 1,5-дифенил-3-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина (20 мас. %) (ХШа). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром помещали 5 г (0,07 моль) акриламида, 1,25 г (0,003 моль) 1,5-дифенил-3-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина и 80 мл 1,4-диоксана. Колбу устанавливали в парафиновую баню нагретую до 70 °С, при интенсивном перемешивании доводили температуру

реакционной смеси до указанной температуры и добавляли 250 мл (0,001 моль) динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК). Через четыре часа наблюдали выпадение осадка. Температура реакционной массы увеличивалась до 100 °С, происходило частичное испарение растворителя и реакционная масса затвердевала. Полученный осадок отделяли на воронке Бюхнера, промывали ацетоном, сушили в темном месте. Выход 5,8 г (93 %).

Сополимеризация акриламида и 1,5-дифенил-3-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина (10 мас. %) (XIIIб). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром помещали 0,55 г (0,001 моль) 1,5 - дифенил-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина, 5 г (0,07 моль) акриламида и 50 мл 1,4-диоксана. Колбу помещали в парафиновую баню, нагретую до 85 °С. При интенсивном перемешивании реакционную смесь нагревали и при достижении указанной температуры в нее добавляли 250 мг (0,001 моль) инициатора - ДАК. Через 15 минут наблюдали выпадение осадка и частичное испарение растворителя, так как температура реакционной смеси поднималась до $t \approx 100$ °С. Полученный осадок отделяли на воронке Бюхнера, промывали ацетоном, сушили в темном месте. Выход: 5,5 г (99 %).

Сополимеризация акриламида и 1,5-дифенил-3-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина (5 мас. %) (XIIIв). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром помещали 0,26 г (0,0006 моль) 1,5-дифенил-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина, 5 г (0,07 моль) акриламида и 50 мл 1,4 - диоксана. Колбу устанавливали на парафиновой бане, нагретой до 90-95 °С и при интенсивном перемешивании в реакционную смесь прибавляли инициатор - ДАК 250 мг (0,001 моль). Через 5 минут наблюдали выпадение осадка и частичное испарения растворителя, так как температура реакционной смеси поднималась до 100 °С. Полученный полимер отделяли на воронке Бюхнера, промывали ацетоном, сушили в темном месте. Выход: 5,2 г (99%).

Сополимеризация акриламида, акриловой кислоты (18 мас. %) и 1,5-дифенил-3-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина (XIIIг). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром помещали 5 г (0,07 моль) акриламида, 5 г (0,07 моль) акриловой кислоты, 1,1 г (0,002 моль) 1,5 - дифенил - (4-малеамидофенил) - 2 - пиразолина и 20 мл 1,4 - диоксана. Колбу устанавливали в парафиновую баню, нагретую до 90 °С. После достижения температуры реакционной смеси ≈ 90 °С происходило обильное выпадение осадка и вследствие саморазогрева реакционной смеси наблюдали частичное испарение растворителя. При этом температура реакционной смеси поднималась до ≈ 100 °С. Полученный полимер отделяли на воронке Бюхнера, промывали ацетоном, сушили в темном месте. Выход: 5,5 г (50 %).

Сополимеризация акриламида, акриловой кислоты и 1,5-дифенил-3-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина (XIIIд). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром помещали 5 г (0,07 моль) акриламида, 1,1 г (0,002 моль) 1,5-дифенил-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина и 20 мл 1,4 - диоксана. Колбу помещали в парафиновую баню с $t \approx 80$ °С. После достижения температуры реакционной смеси ~ 80 °С в нее последовательно добавляли 5 г (0,07 моль) акриловой кислоты и раствор инициатора ДАК 250 мг (0,001 моль) в 1 мл ДМФА. Через 30-40 с. наблюдали интенсивное выпадение осадка, сопровождающееся частичным испарением растворителя (вследствие поднятия температуры реакционной смеси до $t \approx 100$ °С). Полученный полимер отделяли на воронке Бюхнера, промывали ацетоном, сушили в темном месте. Выход: 9,8 г (88,3 %).

Сополимеризация акриламида, акриловой кислоты и 1,5-дифенил-3-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина (XIIIе). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром помещали 5 г (0,07 моль) акриламида, 5 г (0,07 моль), 1,1 г (0,002 моль) 1,5-дифенил-(4-малеамидофенил)-2- пиразолина и 20 мл 1,4-диоксана. Колбу устанавливали в парафиновую баню, нагретую до $t \approx 70$ °С. После достижения температуры реакционной смеси 70 °С в нее последовательно добавляли 5 г (0,07 моль) акриловой кислоты и раствор инициатора ДАК 250 мг (0,001 моль) в 1 мл ДМФА. Через 10 минут наблюдали интенсивное выпадение осадка и, как и в предыдущих методиках частичное испарение растворителя. Температура реакционной смеси поднималась до ≈ 100 °С. Полученный полимер отделяли на воронке Бюхнера, промывали ацетоном, сушили в темном месте. Выход: 9,7г (88 %).

Сополимеризация акриламида, изобутилового эфира метакриловой кислоты и 1,5-дифенил-3-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина (XIII). Раствор 2,8 г (0,04 моль) акриламида, 5,6 г (0,04 моль) изобутилового эфира метакриловой кислоты, 0,6 г (0,002 моль) 1,5-дифенил-(4-малеамидофенил)-2-пиразолина в 50 мл 1,4-диоксана, находящийся в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром помещали в парафиновую баню с $t \approx 80^\circ\text{C}$. После нагревания реакционной смеси до 80°C в нее добавляли инициатор ДАК 250 мг (0,001 моль). Через три часа наблюдали сильное увеличение вязкости реакционной смеси. Реакционную смесь охладили и высадили продукт реакции высадили дистиллированной водой (1л). Осадок отделяли на воронке Бюхнера и сушили в темном месте. Выход: 4,7 г (84,7 %).

Сополимеризация акриламида, 5-(4-малеамидофенил)-2-(2-тиенил)-1,3,4-оксадиазола (XIV). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром помещали 5 г (0,07 моль) акриламида, 0,55 г (0,002 моль) 5-(4-малеамидофенил)-2-(2-тиенил)-1,3,4-оксадиазола, и 50 мл 1,4-диоксана. Раствор нагревали на парафиновой бане ($t \approx 85^\circ\text{C}$) и после достижения указанной температуры в реакционную смесь добавляли раствор инициатора ДАК 250 мг (0,001 моль) в 1 мл ДМФА. Через 20 минут наблюдали интенсивное выпадение осадка и частичное испарение растворителя. Температура реакционной смеси поднималась до $\approx 100^\circ\text{C}$. Полученный полимер отделяли на воронке Бюхнера, промывали ацетоном, сушили в темном месте. Выход: 8 г (89 %).

Синтез (Z)-3-(6-фенил-1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-6-илкарбомойл)-2-пропеновой кислоты (IX). Синтез проводили аналогично вышеописанному исходя из N-фенил-4-аминонафталимида (1,2 г; 0,004 г/моль) и малеинового ангидрида (0,6 г; 0,006 г/моль). Выход 0,7 г (58 %). Продукт использовали для получения сополимера XV.

Синтез (Z)-3-(6-(4-морфолинил)-1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-6-ил)карбомойл)-2-пропеновая кислота (X). Синтез проводили аналогично вышеописанному исходя из 4-морфонилнафталидгида (0,7 г; 0,002 г/моль) и малеинового ангидрида (0,3 г; 0,003 г/моль). Выход 0,6 г (86 %). Продукт использовали для получения сополимера XVI.

Синтез смеси (Z)-3-(6-амино-1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-илкарбомойл)-2-пропеновой и (Z)-3-(2-амино-1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-6-илкарбомойл)-2-пропеновой кислот. В стеклянную колбу вместимостью 250 мл помещали тщательно измельченную смесь веществ гидразида 4-аминонафталевой кислоты (0,75 г; 0,003 г/моль) и малеинового ангидрида (0,5 г; 0,005 г/моль), создавали инертную газовую среду. Смесь нагревали при перемешивании на песчаной бане в течение 3 часов, плавно повышая температуру бани от 55°C до 130°C . По мере прохождения реакции ацилирования плав затвердевал. Далее к измельченному плаву добавляли воду и реакционную смесь кипятили для удаления избыточного малеинового ангидрида в течение часа. Горячую суспензию фильтровали. Осадок сушили и переосаждали путем последовательной обработки 10 %-ными водными растворами едкого калия и соляной кислоты. Выход 0,7 г (93 %). Продукт использовали для получения сополимера XVII.

Синтез 3-(6-аминоакридин-3-ил-карбомойл) акриловой кислоты (XII). В термо-стойкую колбу вместимостью 50 мл помещали 1 г 3,6-диаминоакридин, добавляли 0,93 г малеинового ангидрида. Реакционную смесь нагревали на глицериновой бане при температуре 60°C до полного прохождения реакции. Полученную массу растворяли в минимальном количестве воды и фильтровали на складчатом фильтре. Осадок сушили.

Т.пл. = 170°C . Выход = 200 мг.

Общая методика получения сополимеров (XV – XVII) акриламида и N-замещенных малеимидов, производных нафталевой кислоты. В круглодонную 3-х горлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 0,003 г/моля малеимида - производного нафталевой кислоты и 5 г (0,07 г/моля) акриламида в 90 мл 1,4-диоксана. Колбу помещали в парафиновую баню ($t = 85^\circ\text{C}$) и при постоянном перемешивании к реакционной смеси добавляли 250 мг (0,001 г/моль) инициатора (ДАК). Через 5 минут наблюдали формирование осадка. Полученный осадок через 30 мин отделяли на воронке Бюхнера, промывали ацетоном, низкомолекулярные вещества экстрагировали из осадка ацетоном, сополимер отфильтровали и сушили в темном месте. Для дальнейшей очистки продукт растворяли при перемешивании в минимальном количестве дистиллированной воды, оставляли до полного рас-

творения, а затем сополимер осаждали медленно добавляя ацетон. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, промывали ацетоном, сушили. Выход переменный – 60-80 %.

Синтез сополимера 3-(6-аминоакридин-3-ил-карбомоил) акриловой кислоты и акриламида (XVIII). В круглодонной колбе на 100 мл растворяли 1 г акриламида и 0.2 г 3-(6-аминоакридин-3-ил-карбомоил)акриловой кислоты в 16 мл 1,4-диоксана. Колбу помещали в парафиновую баню ($t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$) и после полного растворения реакционной смеси в нее при постоянном перемешивании к смеси добавляли 0,050 г инициатора (ДАК). Реакционную смесь нагревали 45 мин до интенсивного выпадения осадка. Полученный осадок фильтровали на стеклянном фильтре, промывали ацетоном, сушили в темном месте. Выход = 370 мг

ВЫВОДЫ

1. Сополимеризация акриламида и N-гетарилзамещенных малеиновых кислот – эффективное направление получения водорастворимых люминесцирующих полимеров путем химического связывания аминзамещенных люминофоров различных классов с полимерной цепочкой водорастворимого полимера – ПАА. Отработан метод придания высокой растворимости органическим люминофорам в воде и, таким образом, показан путь замены дорогих и подчас токсичных органических растворителей на воду.
2. Спектральными исследованиями качественно подтверждено наличие в составе полимера элементарных звеньев, соответствующих введенным флуоресцирующим фрагментам.

Литература

1. Абрамова Л.И. Полиакриламид / Л.И. Абрамова, Э.П. Байбурдов– М.: Химия, 1992.- 192с.
2. Паценкер Л.Д., Шкумат А.П. Негорючая неньютоновская смазочная жидкость. Патент Рос. Федерации № 2098463. Приор. от 27.12.94 Заяв.10.12.97, Бюлетень № 34.
3. Паценкер Л.Д., Шкумат А.П. Негорюча неньютоновська мастильна рідина. Патент України № 22123. Приор. от 29.07.94 Заяв. 30.04.98, Бюлетень № 2.
4. 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.

References

1. Abramova L.I. Poliakrilamid / L.I. Abramova, E`P. Bayburdov- M.: Himiya, 1992.- 192s.
2. Patsenker L.D., Shkumat A.P. Negoryuchaya nen'yutonovskaya smazochnaya jidkost'. Patent Ros. Federatsii № 2098463. Prior. ot 27.12.94 Zareg.10.12.97, Byuleten' № 34.
3. Patsenker L.D., Shkumat A.P. Negoryucha nen'yutonovs'ka mastil'na ri'dina. Patent Ukraїni № 22123. Prior. ot 29.07.94 Zareg. 30.04.98, Byuleten' № 2.
4. 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.

Поступила в редакцию 30 июня 2011 г.

А. П. Шкумат. Пошук нових люмінофорів із заданими фізико-хімічними і хімічними властивостями. VIII. Водорозчинні кополімери акриламідів і N-заміщених амідів малеїнової кислоти

Синтезована серія кополімерів акриламідів, акрилової кислоти і N-заміщених амідів малеїнової кислоти. Вихідні амідів малеїнової кислоти отримано шляхом взаємодії малеїнового ангідрида з відповідними H_2N -похідними гетероциклічних сполук – люмінофорів. Кополімери отримали взаємодією мономерів у

середовищі 1,4-діоксану (ініціатор – азо-біс-ізобутиронитрил). Вивчені ІЧ-спектри, спектри люмінесценції і поглинання кополімерів.

Ключові слова: : люмінофори, кополімери акриламіда, ІЧ спектри, спектри люмінесценції, спектри поглинання.

A. P. Shkumat. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. VIII. The water-soluble copolymers acrylamide and N-substituted amids of maleinic acid.

The series of copolymers of acrylamide, acryl acid and N-substituted amids of maleinic acid has been synthesized. Original N-substituted amides of maleic acid have been obtained by the interaction of the maleic anhydride with appropriate amino substitution derivate heterocyclic substances, luminophores. The copolymeric compounds have been obtained by the interaction of monomers in 1,4-dioxan (initiator – azo-bis-isobutyronitrile). IR spectra, spectra of luminescence and absorption of co-polymers have been studied.

Key words: luminophores, copolymers of acrylamide, IR spectrum, spectrum of luminescence, absorption spectrum.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).