

УДК 547.7/8

## ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ. IX. НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛАМИДА

А. П. Шкумат

Синтезирована новая серия водорастворимых сополимеров акриламида с люминофорами, которые содержат непредельные фрагменты (2-фурил и –С=C- связи). Соплимеры получены взаимодействием мономеров в среде этилацетата (инициатор – пероксид бензоила). Изучены ИК спектры, спектры люминесценции и поглощения сополимеров.

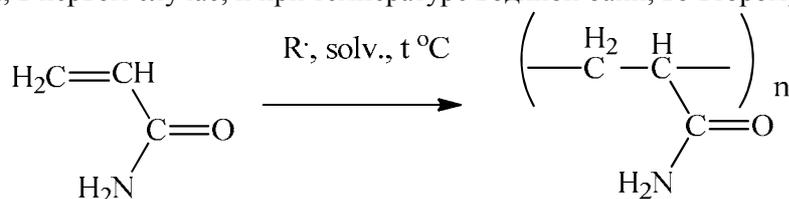
**Ключевые слова:** полиакриламид, сополимеры, люминофоры, синтез, УФ-спектры, спектры флуоресценции, ИК-спектры, молекулярная масса, осмометрия.

Настоящим сообщением мы продолжаем [1] публикацию результатов исследования водорастворимых люминесцирующих полимеров, 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.

Как известно, в качестве инициаторов полимеризации, обычно применяют инициаторы различных классов – например, персульфаты и пербораты щелочных металлов и аммония, пероксид бензоила (ПБ), динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК), УФ - и  $\gamma$ - излучение. В данной работе мы решили сопоставить результаты инициирования сополимеризации акриламида (АА) и непредельных соединений различных классов под влиянием ДАК и ПБ - наиболее известных и применяемых инициаторов радикальной полимеризации.

Ранее [1] реакция полимеризации АА и сополимеризации его с мономерами-люминофорами (МЛ) проводилась нами в среде диоксана при 70 – 80 °С с хорошим выходом целевого продукта. Вместе с тем, длительное нагревание в течение 3-4 часов приводит к частичному окислению 2-пиразолинов в пиразолы, что сопровождается изменением спектральных характеристик образцов. Мы решили провести исследование полимеризации АА в других растворителях, а также использования в качестве инициатора полимеризации еще и ПБ.

Полимеризацию АА проводили в растворителях, различающихся температурой кипения (это позволяет управлять температурой процесса) и полярностью, с применением различных вариантов лабораторного обогрева реакционных смесей (на воздушной и водяной банях – т.е. прохождению полимеризации при температуре кипения растворителя и перегретых стенках реакционного сосуда, в первом случае, и при температуре водяной бани, во втором):



В ходе эксперимента было определено, что для проведения реакции наиболее предпочтительны следующие полярные растворители: этилацетат, нитрометан, метилэтилкетон, метилизобутилкетон. Известно, что скорость распада инициаторов полимеризации и жизни образующихся радикалов зависит от их строения, температуры, полярности среды и др.. Безусловно не все образовавшиеся свободные радикалы инициируют зарождение цепи, т.к. часть их рекомбинирует или принимает участие в побочных реакциях. Следует иметь ввиду, что при термическом распаде инициатора оба образовавшиеся радикала находятся рядом, окружены молекулами растворителя и, поэтому, с большой вероятностью могут подвергаться рекомбинации. Доля свободных радикалов, которые инициируют полимеризацию, по отношению к их образовавшемуся общему количеству, определяет эффективность инициатора. Эффективности выбранных

нами инициаторов (ДАК и ПБ) близки - для перекиси бензоила она составляет 0,87, а для азобисобутиронитрила - 0,82. Данные о процессе полимеризации представлены в таблице 1.

Для определения молекулярной массы полученных образцов ПАА использовали вискозиметрический метод (измерения проводили для водных растворов). Было установлено, что полимеры, синтезированные в среде этилацетата, нитрометана, метилэтилкетона, метилизобутилкетона и ацетонитрила, имеют достаточно высокую молекулярную массу (от  $2.9 \cdot 10^3$  до  $1.62 \cdot 10^5$ ).

В дальнейшем полимеризацию и сополимеризацию акриламида с МЛ проводили в этилацетате как в одном из наилучших, с точки зрения качества продукта, растворителе.

Для получения люминесцентных сополимеров были синтезированы МЛ: 1-фенил-3-арил-5-(2-фурил)-2-пиразолины (соед. I – V, где 3-арил – фенил- (I), 4-ацетиламинофенил- (II), 4-бромфенил- (III), 4-бифенил- (IV), 3-пиридил- (V) ), 4,4'-бис[(1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин-3-ил)дифенил (соед. VI) и 1,3-дифенил-5-(2'-фенилэтенил)-2-пиразолин (соед. VII). Мономеры - люминофоры, содержащие в положении 5 2-пиразолинового цикла, исключенного из основной цепи хромофорной цепи люминофора, непредельные связи (2-фурил, -CH=CH-), способны вступать в реакцию полимеризации с акриламидом. Представлялось также интересным использование 4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)-(3-аллил-2-гидроксипропилиден)анилина (соед. VIII), который содержит изолированную от основной хромофорной цепи двойную связь (в аллильной группе) в положении 3 2-пиразолинового цикла. Также мы решили использовать в сополимеризации с АА и некоторые из ранее [1] нами полученных люминофоров - 2-(2-фурил)-5-(2-нафтил)-1,3-оксазол (соед. IX) и 2-(2-фурил)-5-(4-метоксифенил)-1,3-оксазол (соед. X).

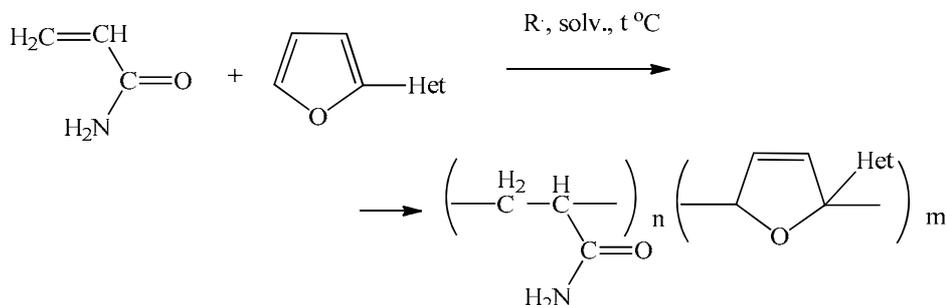
В процессе синтеза фурановых замещенных 2-пиразолина и оксазола, а также сополимеров на их основе избегали работы на свету, а полученные вещества хранили в темноте - во избежание образования пиразолов и окисления фуранового цикла.

**Таблица 1.** Результаты оптимизации условий полимеризации АА

Растворитель	Температура кипения растворителя, °С	Молекулярная масса вискозиметрическим методом (Mv)	Выход, %
<i>Кипячение на воздушной бане с обратным холодильником (АА, инициатор – ДАК)</i>			
ацетон	56	$1,3 \cdot 10^4$	20
диоксан	101	$1,5 \cdot 10^4$	62
изопропанол	82	$2,4 \cdot 10^4$	40
изопропилацетат	91	$1,1 \cdot 10^5$	88
метилизобутилкетон	116	$5,3 \cdot 10^4$	72
этилацетат	77	$9,4 \cdot 10^4$	78
<i>Сопоставление различных вариантов обогрева (АА, инициатор – ДАК)</i>			
метилэтилкетон (а)	80	$9,7 \cdot 10^4$	57
метилэтилкетон (б)	80	$4,65 \cdot 10^4$	26
нитрометан (а)	101	$5,0 \cdot 10^4$	77
нитрометан (б)	101	$3,3 \cdot 10^4$	50
<i>Сопоставление различных вариантов обогрева (АА, инициатор – ПБ)</i>			
этилацетат (а)	77	$1.62 \cdot 10^5$	100
этилацетат (б)	77	$9.54 \cdot 10^4$	100
нитрометан (а)	101	$7.4 \cdot 10^3$	74
нитрометан (б)	101	$1.05 \cdot 10^4$	59
метилэтилкетон (а)	80	$2.5 \cdot 10^4$	95
метилэтилкетон (б)	80	$1.56 \cdot 10^4$	100
2-пропанол (а)	82	$2.9 \cdot 10^3$	94
2-пропанол (б)	82	$3.48 \cdot 10^3$	87
метилизобутилкетон (а)	116	$3.48 \cdot 10^3$	74
метилизобутилкетон (б)	116	$4.9 \cdot 10^4$	43
ацетонитрил (а)	81	$5.67 \cdot 10^4$	85
ацетонитрил (б)	81	$5.09 \cdot 10^4$	89

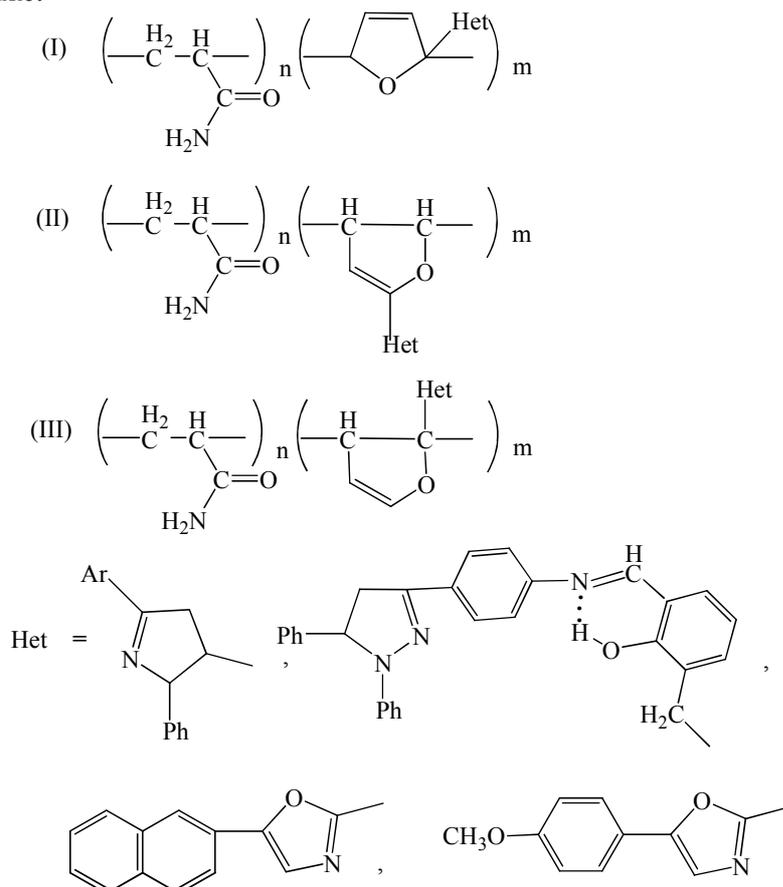
\*Варианты обогрева: а- воздушная баня, б- водяная баня

Общая схема синтеза сополимеров с использованием 1-фенил-3-арил-5-(2-фурил)-2-пиразолинов (соед. I – V) и 2-(2-фурил)-5-(2-нафтил)-1,3-оксазола (соед. IX), 2-(2-фурил)-5-(4-метоксифенил)-1,3-оксазола (соед. X):



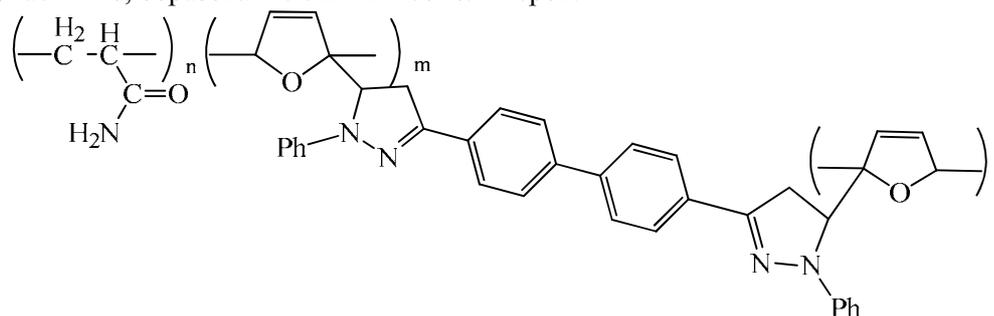
где Het: 1-фенил-3-**арил**-2-пиразолин-5-ил-, 5-(2-нафтил)-2-(1,3-оксазолил), 4-метоксифенил-2-(1,3-оксазолил), а **арил**: фенил, 4-бромфенил, 4-ацетиламинофенил, 4-бифенилил, 3-пиридил

Предполагаемое строение элементарных звеньев сополимеров на основе фуранзамещенных 2-пиразолина и оксазола, включенных в полимерную цепь путем взаимодействия через положение 2 и 5 фуранового цикла, а также с использованием положений 2, 3 или 4, 5 фуранового цикла (то, что в сополимеризацию фурансодержащие соединения могут вступать таким образом - расширяет круг предполагаемого строения элементарных звеньев таких сополимеров) представлено ниже:

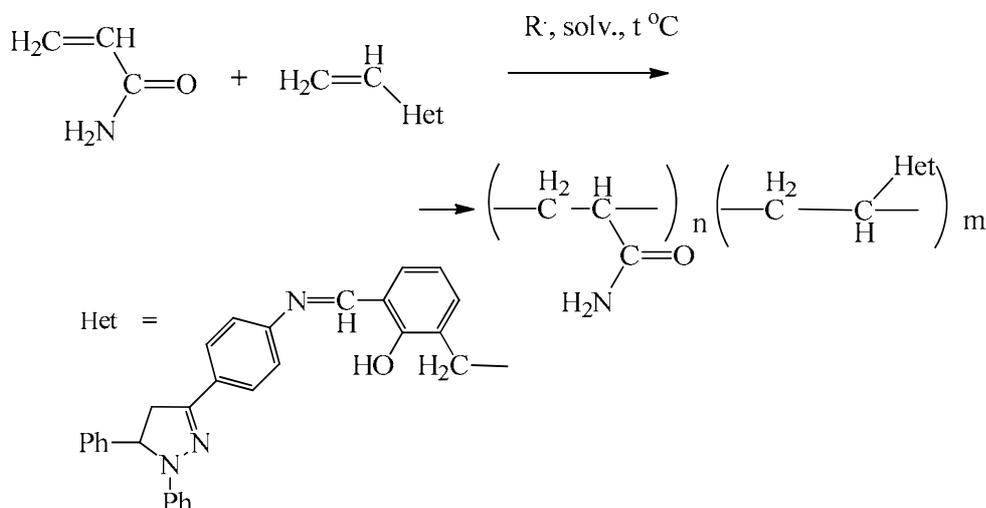


Установление точного строения полимерной цепи, в данном случае, не имеет принципиального значения, т.к. поглощение и флуоресценция сополимеров определяется длиной сопряженной цепи фрагмента МЛ (например, в 1-фенил-3-арил-2-пиразолин-5-ильном радикале), не нарушенной в процессе полимеризации. Следует иметь в виду, что присоединение МЛ по типу «голова к голове», «голова к хвосту» и др. подобные варианты, безусловно, не влияет на спектрально-люминесцентные характеристики сополимеров.

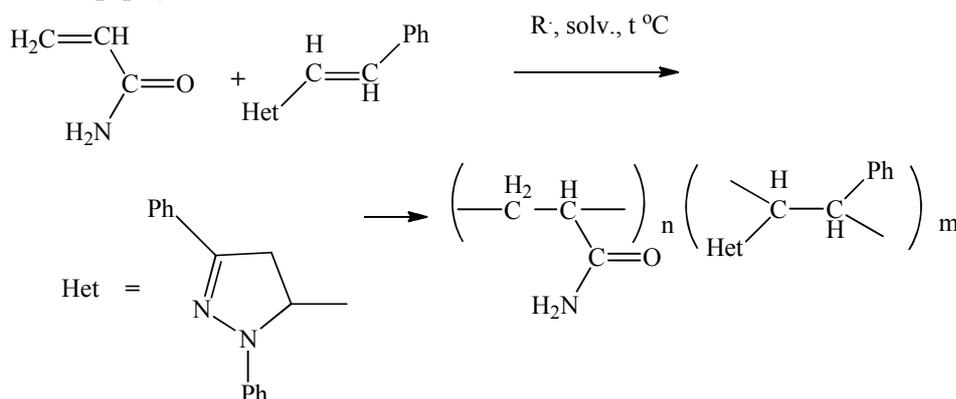
При использовании 4,4'-бис[(1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин-3-ил)дифенила] (соед. VI) возможно, частично, образование сшитых сополимеров:



4-(1,5-Дифенил-2-пиразолин-3-ил)-(3-аллил-2-гидроксибензилиден)анилин (соед. VIII), имеющий  $-C=C-$  связь в аллильном радикале, изолированной от хромофорной цепи люминофора, при сополимеризации с АА даёт сополимер следующего строения:



Сополимеризация АА с 1,3-дифенил-5-(2'-фенилэтенил)-2-пиразолина (соед. VII) приводит к веществу общей формулы:



При сополимеризации АА и 2-(2-фурил)-5-(2-нафтил)-1,3-оксазола и 2-(2-фурил)-5-(4-метоксифенил)-1,3-оксазола происходит уменьшению хромофорной цепи люминофора в элементарном звене [радикалы: 5-(2-нафтил)-2-(1,3-оксазолил), 4-метоксифенил-2-(1,3-оксазолил)], что неизбежно должно привести к смещению полос поглощения и флуоресценции в коротковолновую область.

Реакция сополимеризации для всех соединений проходила достаточно гладко. Полученные продукты были отмыты от возможного наличия исходных мономеров, высушены в темном месте. Для подтверждения структуры синтезированных МЛ и сополимеров (СП) на их основе были изучены ИК спектры (в таблетках КВr). Измерения проводились на спектрометре Spesord

75 IR. В процессе анализа спектров было установлено отличие спектров ПАА и полученных сополимеров - такие изменения соответствуют предлагаемому нами строению синтезированных соединений. Полосы поглощения сополимеров (см. рис. 1) в области  $1600 - 1000 \text{ см}^{-1}$  были несколько уширены за счет наложения на основной спектр ПАА поглощения флуоресцирующих составляющих (из-за невысокой массовой доли в полимере, не более 20 % - даже высокоинтенсивные полосы, относящиеся к элементарным звенья, содержащим люминесцирующие фрагменты, в суммарном спектре характеризуются малой интенсивностью).

Так как основной целью исследования было получение люминесцирующих водорастворимых веществ, то нами были определены спектральные характеристики водных растворов сополимеров и сопоставлены со спектральными характеристиками исходных люминофоров в метаноле (так как в воде последние не растворяются). К сожалению, полосы поглощения, обусловленные гетероциклическими фрагментами имеют примерно такое же положение  $\lambda_{\text{макс}}$  как и у исходного 2-пиразолина и более коротковолновое для оксазольных производных, но находятся под низкочастотным крылом полосы поглощения полимерной матрицы и надежно выделить их не представляется возможным. Исходные МЛ и полученные сополимеры интенсивно флуоресцируют в фиолетовой и сине-зеленой областях. Следует отметить, что для сополимеров на основе замещенных 1,3-оксазола вследствие укорочения цепи сопряжения происходит смещение полосы флуоресценции в коротковолновую область. Данные спектральных измерений приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Характеристика мономеров (МЛ) и сополимеров (СП) МЛ и АА

№ соед.	Название мономера-люминофора (МЛ) и его характеристика (выход, $T_{\text{пл}}$ , вид кристаллов)	Молекулярная масса СП $\overline{M}_n$	Максимум полосы поглощения МЛ (в $\text{CH}_3\text{OH}$ ), $\tilde{\nu}$ , $\text{см}^{-1}$	Максимум полосы флуоресценции, $\tilde{\nu}$ , $\text{см}^{-1}$	
				МЛ (в $\text{CH}_3\text{OH}$ )	СП АА и МЛ (водн. р-р)
I	1-фенил-3-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин (40, 111, желт., игол.)	$1.4 \cdot 10^5$	27200	21300	20400
II	1-фенил-3-(4-бромфенил)-5-(2-фурил)-2-пиразолин (45, 135, желт., игол.)	$1.0 \cdot 10^5$	27000	21100	21500
III	1-фенил-3-(4-ацетиламинофенил)-5-(2-фурил)-2-пиразолин (35, 222, сл-желт., аморфн.)	$1.1 \cdot 10^5$	27500	21300	20700
IV	1-фенил-3-(4-бифенилил)-5-(2-фурил)-2-пиразолин (60, 217, темно-желт., аморфн.)	$1.3 \cdot 10^5$	27500	21100	20400
V	1-фенил-3-фенил-5-(2'-фенилэтенил)-2-пиразолин (15, 83, желт., аморф.)	$7.0 \cdot 10^4$	29200	21100	22600
VI	1-фенил-3-(3-пиридил)-5-(2-фурил)-2-пиразолин (30, 200, желт., аморфн.)	$4.9 \cdot 10^4$	33300	21100	22600
VII	4,4'-бис[(1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин-3-ил)дифенил] (20, 200, желт., аморфн.)	$1.2 \cdot 10^5$	27000	21500	21800
VIII	4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)-(3-аллил-2-гидрокси-бензилиден)анилин+(50, 120, желт., аморфн.)	$1.2 \cdot 10^5$	26700	21100	21100
IX	2-(2-фурил)-5-(2-нафтил)-1,3-оксазол (48, 139, бел., аморфн.)	$8.2 \cdot 10^4$	28100	25500	25400
X	2-(2-фурил)-5-(4-метоксифенил)-1,3-оксазол (68, 97, бел., аморфн.)	$1.5 \cdot 10^4$	28800	26500	24500

\*Измерение спектров поглощения и флуоресценции для мономеров проведены для метанольных растворов, а для сополимеров – для водных растворов. Среднечисловые молекулярные массы сополимеров  $\overline{M}_n$ , определены осмометрическим методом.

Для полученных сополимеров были определены среднечисловые молекулярные массы  $\overline{M}_n$ . Измерения проводились на статических осмометрах с использованием в качестве полупрони-

цаемой мембраны – пленки из регенерированной целлюлозы – целлофана, растворитель - вода. В предварительных экспериментах было установлено, что через микropоры этой пленки проходят только частицы размером порядка  $10^{-7}$  см (крупные неорганические ионы, органические молекулы типа антрацена, акридина и др.). Макромолекулы (включая олигомеры) пленкой не пропускаются. Время установления осмометрического равновесия – 3 суток. Установлено, что среднечисловая молекулярная масса для сополимеров достаточно высока – данные приведены в табл. 2.

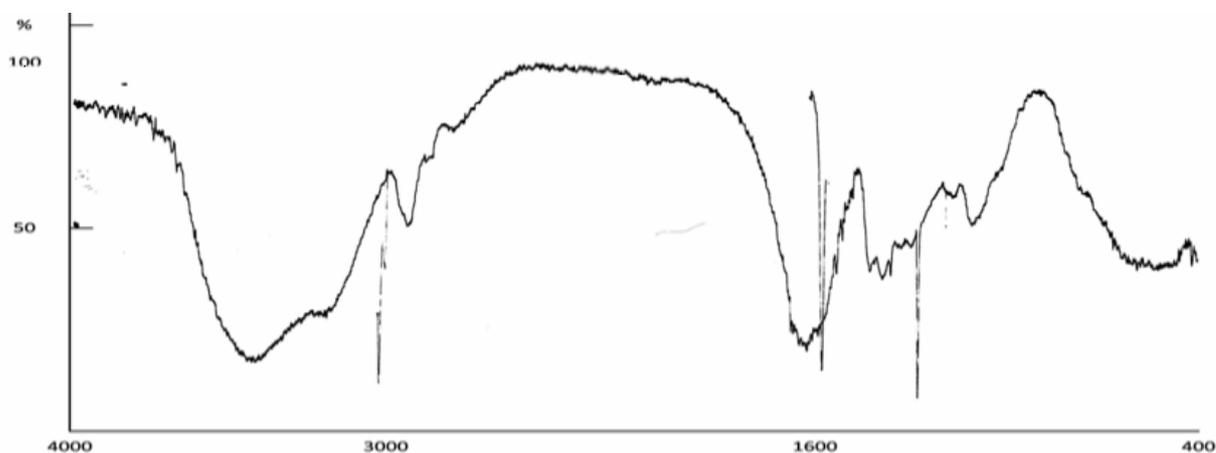


Рис. 1. ИК спектр сополимера АА и 2-(2-фурил)-5-(2-нафтил) 1,3-оксазола

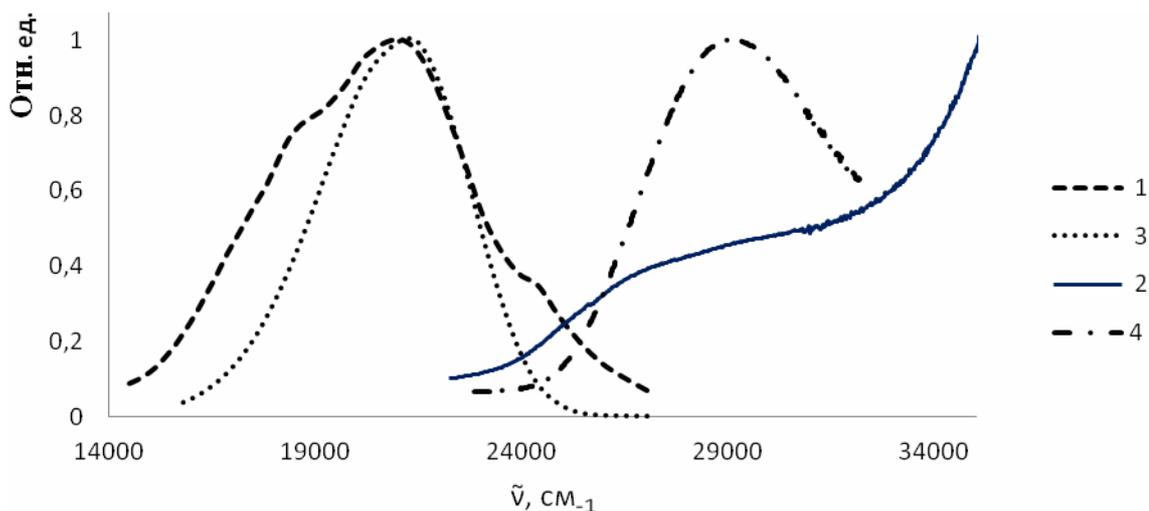


Рис. 2. Спектр поглощения (4) и люминесценции (3) 4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)-(3-аллил-2-гидроксибензилиден)анилина; спектр поглощения (2) и люминесценции (1) для сополимера АА и 4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)-(3-аллил-2-гидроксибензилиден) анилин

### Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры поглощения синтезированных сополимеров (в таблетках КВг) измеряли на спектрометре IR-75. Электронные спектры поглощения водных растворов сополимеров и метанольных МЛ измеряли на спектрофотометре «Hitachi-3210», спектры флуоресценции – на спектрофотометре «Hitachi-4010» (длина волны возбуждения выбирались в максимуме полосы поглощения изучаемого соединения).

Оптимизация условий полимеризации и сополимеризации. В круглодонной колбе на 100 мл в 50 мл растворителя (диоксан, этилацетат, ацетон, нитрометан, изопропанол, метилэтилкетон, метилизобутилкетон и др.) растворяли 2 г акриламида и после полного его растворения добавляли 100 мг инициатора полимеризации (ДАК или ПБ). Реакционную смесь нагревали на водяной бане ( $100^{\circ}\text{C}$ ) или над сеткой ( $t_{\text{кип}}$  раствора –  $t_{\text{кип}}$  растворителя и стенки реакционного сосуда

имеющие существенно более высокую температуру) до интенсивного выпадения осадка (для реакции с участием ПБ – 1 час). Полученный осадок фильтровали на воронке Бюхнера, промывали 5 мл растворителя, сушили в темном месте (Данные оптимизации приведены в табл. 1).

Общая методика синтеза сополимеров\*. В колбу вместимостью 50 мл помещали R-ацетофенон в 20 мл метанола и нагревали с обратным холодильником на сетке. При полном растворении R-ацетофенона к раствору добавляли 10 мл фурфурола (или другого альдегида) и 1-4 мл 20 % водного гидроксида натрия до появления мути. Полученный раствор охлаждали и оставляли на 24 часа. Выпавший осадок фильтровали, перекристаллизовывали и сушили.

В колбу вместимостью 50 мл помещали 2 г полученного  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного соединения в 20 мл метанола. Смесь нагревали с обратным холодильником на сетке до полного растворения, после чего к раствору добавляли с 10% избытком фенилгидразин солянокислый. После его растворения смесь охлаждали и приливали 5-7 мл 20 % гидроксида натрия. Выпавший осадок фильтровали, перекристаллизовывали из этилацетата или метанола и сушили.

Соединение VIII получали кислотным гидролизом соед. III и последующим взаимодействием продукта гидролиза с 2-гидрокси-3-аллилбензальдегидом.

В колбу вместимостью 100 мл растворяли 0.2 г полученного замещенного 2-пиразолина (или замещенного оксазола [2]) в 50 мл этилацетата, к раствору добавляли 0.8 г акриламида и 0,2 г перекиси бензоила. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником на воздушной бане в течение 1 часа 30 минут. Осадки фильтровали, сушили. Общие характеристики полученных соединений приведены в табл. 2.

### Выводы

1. На основе мономеров, имеющих способные к полимеризации кратные связи или 2-фурильные радикалы, 2-пиразолинового ряда (1-1-фенил-3-арил-5-фурил-2-пиразолины и другие соединения, имеющие различные непредельные радикалы) и 5-арил-2-(2-фурил)-1,3-оксазолов путем радикальной сополимеризации с акриламидом получены образцы сополимеров, содержащие элементарные звенья AA и флуоресцирующих производных 2-пиразолина, а также производных 1,3-оксазола. Проведены измерения спектрально-люминесцентных характеристик мономеров и сополимеров.

2. Методом мембранной осмометрии определены среднечисловые молекулярные массы синтезированных сополимеров AA, которые изменяются в пределах от  $1,5 \cdot 10^4$  до  $1,4 \cdot 10^5$ .

3. ИК спектры МЛ согласуются с их предлагаемым строением. ИК спектры сополимеров имеют спектральную кривую близкую к ПАА, добавки флуоресцирующих элементарных звеньев вносят малые, но заметные изменения в суммарную ИК кривую.

4. Флуоресценция сополимеров подтверждает наличие в них гетероциклических фрагментов – замещенных 2-пиразолина, 1,3-оксазола. Полученные сополимеры являются эффективными водорастворимыми люминофорами.

### Литература

1. Шкумат А.П. Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими и 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.
2. 2-(2-фурил) и 2-(2-тиенил)-5-ариллоксазолы. Шкумат А.П., Паценкер Л.Д., Адонина Н.В. [и др.] // Украинский химический журнал.- 1987.-Т. 53, № 5.- С. 529-533.

### References

1. Shkumat A.P. Poisk novykh ljuminoforov s zadannymi fiziko-khimicheskimi i khimicheskimi svojstvami. VIII. Vodorastvorimye sopolimery akrilamida i N-zameshhennykh amidov maleinovojj kisloty. // Visnik KHarkivs'kogo nacional'nogo universitetu. 2011. № 976. Khimija. Vip. 20(43). - s. 74-83.

\* В синтезе части образцов СП принимала участие студ. Пантилеева Ю.В.

2. 2-(2-furil) i 2-(2-tienil)-5-arilokszazy. Shkumat A.P., Pacenker L.D., Adonina N.V. [i dr.] // Ukrainskijj khimicheskijj zhurnal.- 1987.-Т. 53, № 5.- S. 529-533.

*Поступила в редакцію 24 июля 2012 г.*

А. П. Шкумат. Пошук нових люмінофорів із заданими фізико-хімічними і хімічними властивостями. ІХ. Нові водорозчинні кополімери акриламіда.

Синтезована нова серія водорозчинних кополімерів акриламіду з люмінофорами, що містять ненасичені фрагменти (2-фурил-, -C=C- зв'язки). Кополімери отримали взаємодією мономерів у середовищі етилацетату (ініціатор – пероксид бензоїлу). Вивчені ІЧ-спектри, спектри люмінесценції і поглинання кополімерів.

**Ключові слова:** поліакриламід, кополімери, люмінофори, синтез, УФ-спектри, спектри флуоресценції, ІЧ-спектри, молекулярна маса, осмометрія.

A. P. Shkumat. The search of new luminophores with predetermined physical and chemical properties. IX. New water-soluble co-polymers of acrylamide.

A new series of water-soluble co-polymers of the acrylamide with luminophores containing the unsaturated fragment (the 2-furyl and C=C bonds) have been synthesized. The polymerization was carried out in the ethylacetate with the benzoyl peroxide as the initiator. IR, luminescence, and absorption spectra of co-polymers have been studied.

**Key words:** polyacrylamide, co-polymers, luminophores, synthesis, absorption spectra, fluorescence spectra, IR spectra, molecular mass, osmometry.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).