

УДК 547.7/8

**ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАНЫМИ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ  
XIII. СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛАМИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
С 3-АРИЛ-1-ФЕНИЛ-5-(2-ФУРИЛ)-2-ПИРАЗОЛИНАМИ**

**А.П. Шкумат, Ю.С. Иванова**

Синтезирован ряд водорастворимых сополимеров акриламида, акриловой кислоты и 3-арил-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолинов, обладающих люминесцентными свойствами. При сополимеризации использовались полярные апротонные растворители с  $t_{\text{кип}}$  выше 70°C (диоксан, этилацетат) и инициаторы радикальной полимеризации (перекись бензоила, динитрил азобисизомаляной кислоты). 3-Арил-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолины [арил: 4-бифенилил, 4-бромфенил-, 4-хлорфенил-, 4-(N-ацетиламино)фенил-, 2-тиенил-] имеют собственную флуоресценцию. Спектральные исследования комплексно подтверждают образование сополимеров. Анализ ИК-спектров сополимеров показывает наличие структурных фрагментов:  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2-$  и ароматических систем. Совместный анализ спектров поглощения и флуоресценции исходных соединений и сополимеров указывает на сохранение в процессе синтеза хромофорных систем, которые отвечают за длинноволновые переходы  $S_0 \rightarrow S_1$  и флуоресценцию в мономерах и в полученных полимерных соединениях.

**Ключевые слова:** синтез, акриламид, полиакриламид, акриловая кислота, полиакриловая кислота, сополимеры, 3-арил-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолины, люминофоры, ИК-спектры, электронные спектры поглощения и флуоресценции.

Настоящим сообщением мы продолжаем [1–5] публикацию результатов исследования водорастворимых люминесцирующих полимеров – производных полиакриламида (ПАА) и полиакриловой кислоты (ПАК), которые могут использоваться в качестве оптических отбеливающих агентов в производстве бумаги, рабочих добавок к промышленным образцам ПАА, частично гидролизованного ПАА или ПАК с целью высокоэффективного и надежного контроля содержания ПАА или ПАК в рабочих смесях, их остаточного количества в сточных водах и т.д. Следует отметить, что исследования ПАА, ПАК все время расширяются [6–11].

Соединения, содержащие фурановый цикл, представляют для наших исследований значительный интерес, так как с их помощью можно модифицировать строение полимеров ввиду того, они могут вступать в реакции полимеризации и сополимеризации с акриламидом (АА) и акриловой кислотой (АК) посредством связей 2-3 и 4-5, а с большей вероятностью 2-5, как диена.

С целью получения новых сополимеров - производных ПАА и ПАК, водорастворимых и флуоресцирующих, мы выбрали ряд фурановых аналогов трифенил-2-пиразолина, соединений, которые имеют собственную интенсивную флуоресценцию и которые потенциально могут вступать в указанные сополимеризации: 3-(2-тиенил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин, 3-(4-бифенилил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин, 3-(4-бромфенил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин, 3-(4-хлорфенил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин, 3-(4-N-ацетиламино/фенил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин (соединения 1.1 - 1.5).

Сополимеры были получены методом осадительной сополимеризации акриламида и фурановых мономеров (ФМ) - соединения 2.1 - 2.5, акриловой кислоты и ФМ - соединения 3.1 - 3.5 и акриламида, акриловой кислоты и ФМ - соединения 4.1 - 4.5, с учетом предыдущего опыта [1–5], в среде апротонных растворителей (диоксан, этилацетат, метилэтилкетон и др.) (схема 1), как правило при температуре кипения растворителя. Лучшими инициаторами для указанных процессов были традиционные инициаторы радикальной полимеризации - динитрил азобисизомаляной кислоты (ДАК) и перекись бензоила (ПБ). Очистка конечных продуктов - сополимеров, проводилось путем переосаждения их из водных растворов ацетоном или спиртами (метанолом, этанолом).

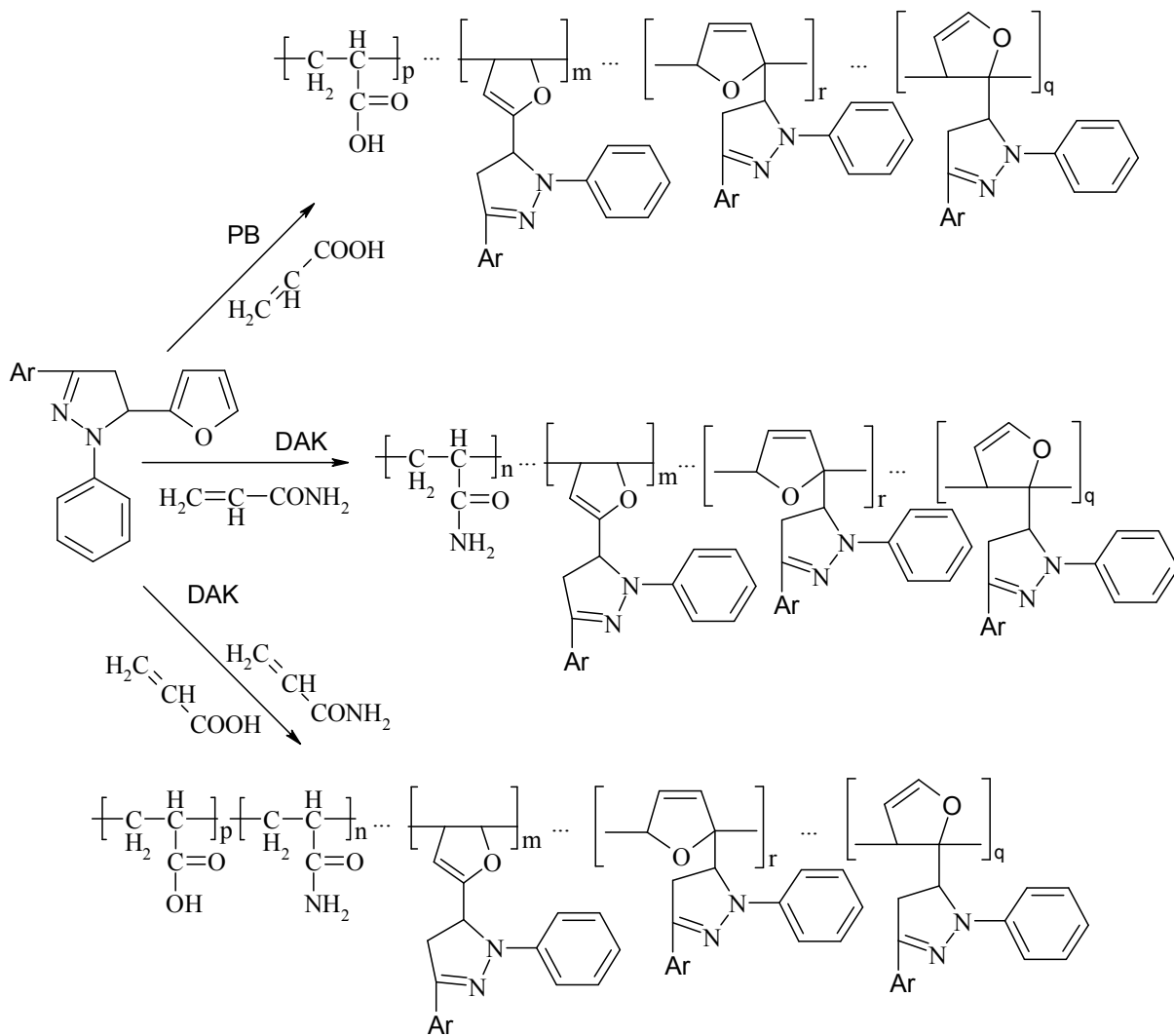
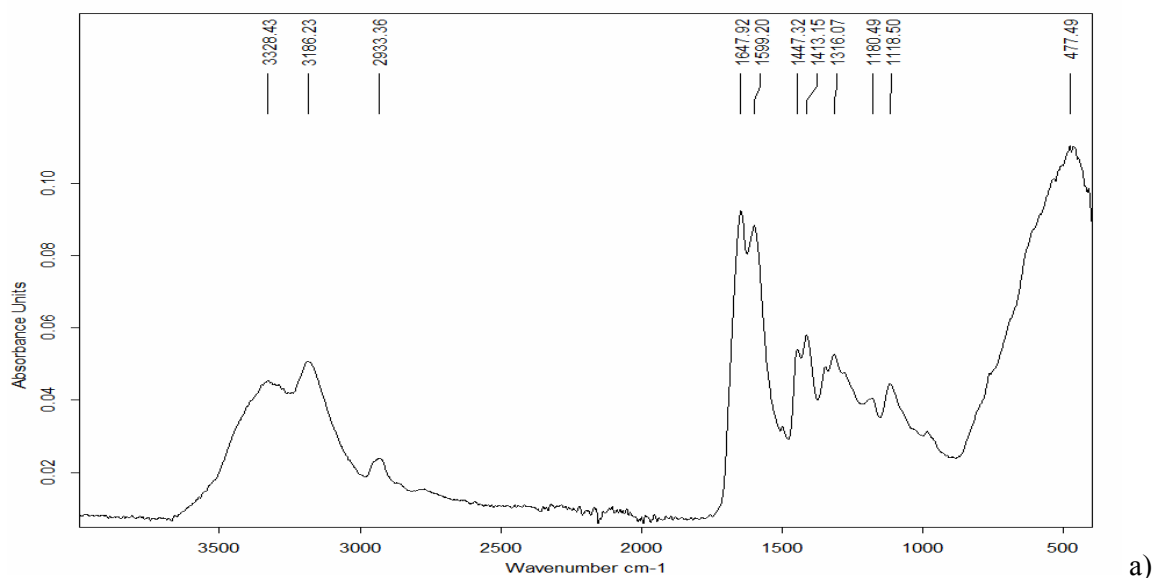
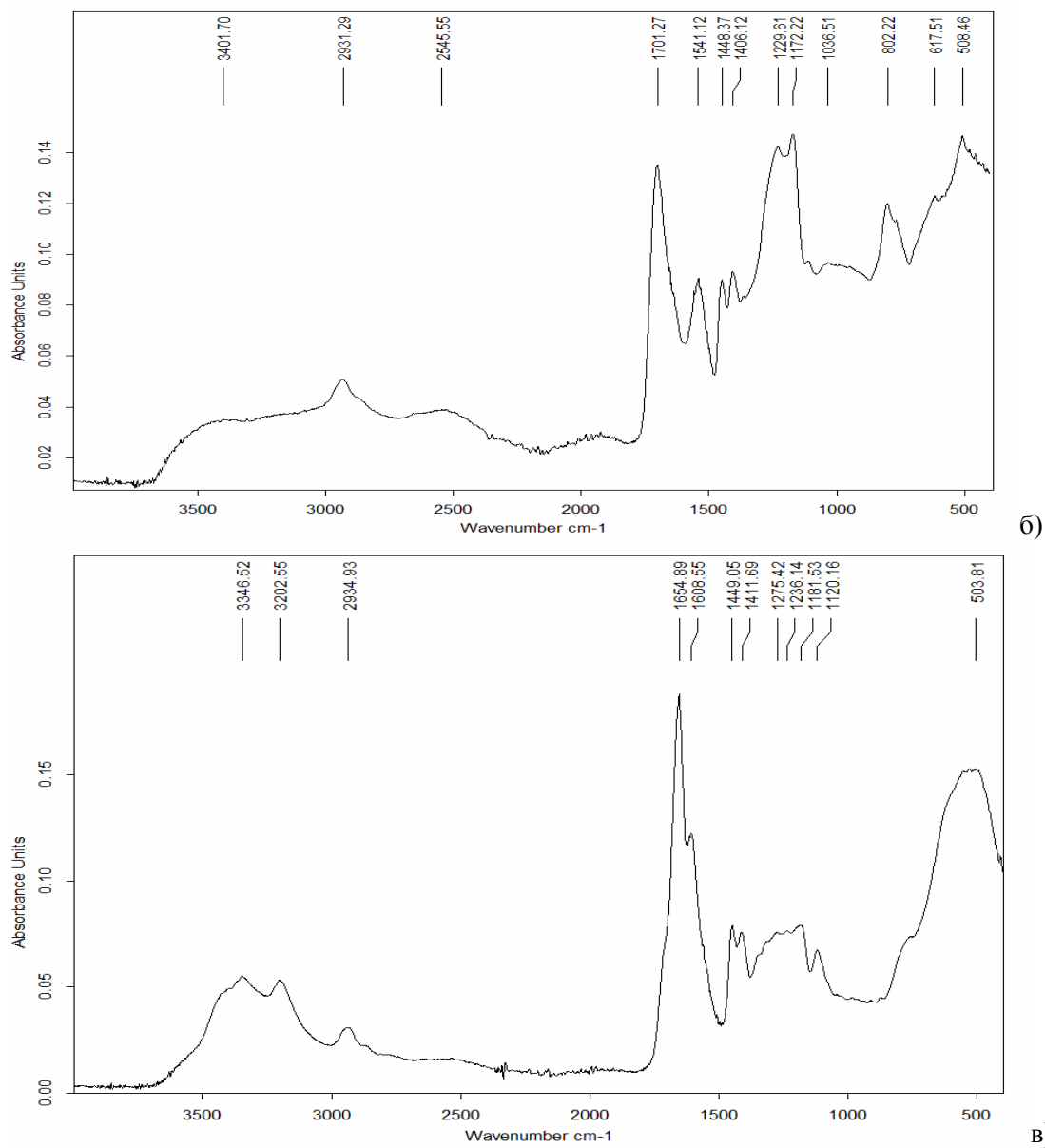


Схема 1. Схема синтеза сополимеров ПАА – ФМ, ПАК – ФМ і ПАА-ПАК-ФМ



a)

Рисунок 1. ИК-спектры сополимеров 3-(4-бифенилил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолина с АА (а), АК (б) и АА-АК (в) для сравнения.



Продолжение рисунка 1.

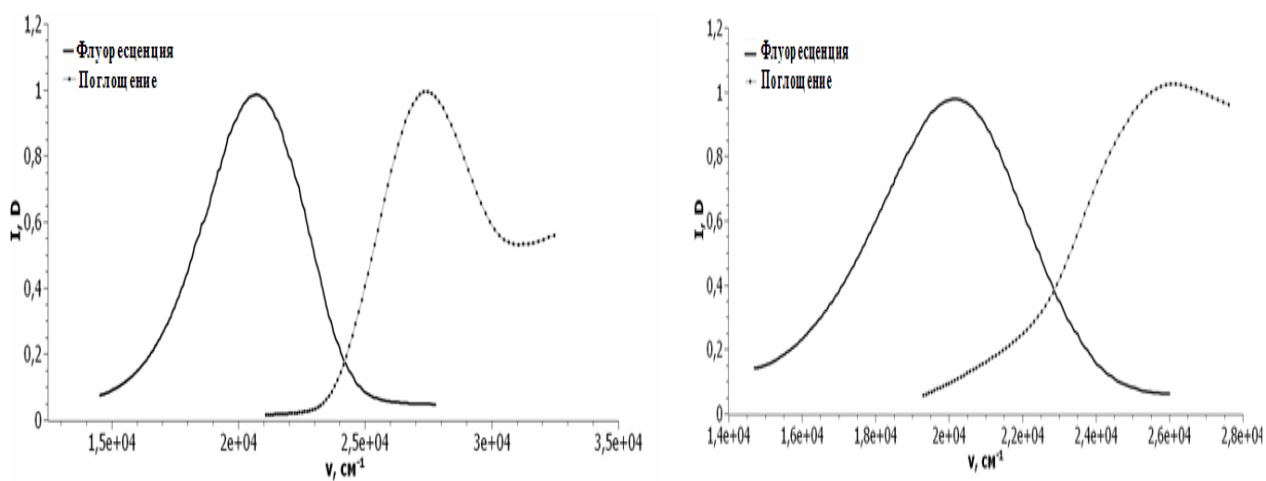


Рисунок 2. Спектры поглощения и флуоресценции 3-(4-хлорфенил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолина (а) и сополимера АА – 3-(4-хлорфенил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолина (б)

**Таблица 1.** Спектральные характеристики 3-Аг-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолинов и сополимеров АК i АА с элементарными звеньями 3-Аг-1-фенил-5-(4,5-дигидро-2-фурил)-2-пиразолина, 3-Аг-1-фенил-5-(2,3-дигидро-2-фурил)-2-пиразолина та 3-Аг-1-фенил-5-(2,5-дигидро-2-фурил)-2-пиразолина

| Соед.  | Аг                     | Максимум полосы поглощения<br>$\lambda_{\max}$ , нм ( $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ ) | Максимум полосы флуоресценции<br>$\lambda_{\max}$ , нм ( $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ ) | Стоксово смещение<br>$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$ | Выход<br>$\eta$ , % |
|--|------------------------|--|---|---|---------------------|
| 3-Аг-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолины (спиртовые растворы)                   |                        |  |   |   |                     |
| 1.1  | 2-тиенил               | 382 (26100)  | 487 (20500)   | 5600  | 94                  |
| 1.2  | 4-бифенилил            | 382 (26200)  | 477 (21000)   | 5200  | 94                  |
| 1.3  | 4-бромфенил            | 378 (26400)  | 476 (21000)   | 5400  | 87                  |
| 1.4  | 4-хлорфенил            | 364 (27400)  | 478 (21000)   | 6400  | 75                  |
| 1.5  | 4-(N-ацетиламино)фенил | 368 (27000)  | 475 (21100)   | 5900  | 97                  |
| Сополимеры АА – 3-Аг-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолины (водные растворы)      |                        |  |   |   |                     |
| 2.1  | 2-тиенил               | 378 (26400)  | 505 (19800)   | 6600  | 86                  |
| 2.2  | 4-бифенилил            | 398 (25100)  | 505 (19800)   | 5300  | 92                  |
| 2.3  | 4-бромфенил            | 390 (25600)  | 487 (20500)   | 5100  | 92                  |
| 2.4  | 4-хлорфенил            | 392 (25500)  | 499 (20000)   | 5500  | 80                  |
| 2.5  | 4-(N-ацетиламино)фенил | 372 (26900)  | 495(20200)  | 6700  | 80                  |
| Сополимеры АК – 3-Аг-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолины (водные растворы)      |                        |  |   |   |                     |
| 3.1  | 2-тиенил               | 386 (25900)  | 481 (20800)   | 5100  | 75                  |
| 3.2  | 4-бифенилил            | 388 (25800)  | 502 (20000)   | 5800  | 92                  |
| 3.3  | 4-бромфенил            | 386 (25900)  | 477 (21000)   | 4900  | 96                  |
| 3.4  | 4-хлорфенил            | 386 (26000)  | 466 (21500)   | 4500  | 83                  |
| 3.5  | 4-(N-ацетиламино)фенил | 392 (25500)  | 498.5 (20000)   | 5500  | 73                  |
| Сополимеры АА – АК – 3-Аг-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолины (водные растворы) |                        |  |   |   |                     |
| 4.1  | 2-тиенил               | 396 (25200)  | 478 (20900)   | 4300  | 83                  |
| 4.2  | 4-бифенилил            | 368 (27200)  | 468 (21400)   | 5800  | 80                  |
| 4.3  | 4-бромфенил            | 374 (26700)  | 471 (21200)   | 5500  | 83                  |
| 4.4  | 4-хлорфенил            | 380 (26300)  | 488 (20500)   | 5800  | 82                  |
| 4.5  | 4-(N-ацетиламино)фенил | 388 (25800)  | 470 (21300)   | 4500  | 85                  |

Полученные образцы сополимеров – вещества белого, светло-желтоватого и бледно-оранжевого цветов, которые легко растворимы в воде и обладают флуоресценцией как в твердом состоянии, так и в растворах. Для контроля чистоты полученных сополимеров (возможно загрязнение сополимеров исходными люминофорами) микропробы их водных растворов наносили на пластинки «Silufol UV-254», пластинки сушили и хроматографировали. На ТСХ пластинке сополимеры оставались на линии старта, а возможные флуоресцентные и другие органические загрязнения перемещались по хроматографической пластинке в зависимости от выбранного растворителя (бензол, толуол и их смеси с полярными растворителями для оптимизации Rf).

ИК-спектры сополимеров 3-(4-бифенилил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолина с АА (а), АК (б) и АА-АК (в), для сравнения их друг с другом представлены на рис. 1. Подтверждением строения полученных сополимеров являются данные ИК-спектров (интенсивные пики в области 1610 - 1750  $\text{см}^{-1}$  отвечает –  $\text{CONH}_2$ , –  $\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ – группам, в области  $\approx 2500$  - 3600  $\text{см}^{-1}$  интенсивные структурированные полосы поглощения обусловлены валентными колебаниями – $\text{CH}$ <, – $\text{CH}_2$ – групп полимерной цепи,  $\text{CH}$ – групп ароматических систем, свободных гидроксильных, карбоксильных и аминогрупп и множеством образованных водородных связей разных типов. В ИК-спектрах также проявляются деформационные колебания – $\text{CH}$ <, – $\text{CH}_2$ – групп (1440 - 1455  $\text{см}^{-1}$ ) и значительное количество полос, предопределенных наличием указанных групп в полимерной цепи сополимеров, а также ароматических и гетероциклических радикалов (в том числе и в области 1400 - 1610  $\text{см}^{-1}$ ). Полосы поглощения последних наложены на более интенсивные, соответствующие полимерной цепи и мало информативны несмотря на то, что общее содержание ФМ может достигать 20 %.

Совместимое рассмотрение электронных спектров поглощения и спектров флуоресценции спиртовых растворов исходных люминофоров (в воде они не растворимы, а для спиртовых, в какой-то мере, имеем влияние растворителя, приближенное по сольватирующей способности к водной среде) и водных растворов сополимеров, содержащих флуоресцирующие фрагменты (табл. 1), показывает, что в цепочке макромолекул содержатся фрагменты, отвечающие за поглощение и люминесценцию полученных образцов. Поглощающие и флуоресцирующие в видимой области спектра боковые группы (1-фенил-3-арил/тетарил/-4,5-дигидропиразол-5-илы), которые во время синтеза целенаправленно нами вводились в тот или другой сополимер, поглощают и излучают в тех же областях спектра, что и исходные 2-пиразолины. Безусловно, при анализе спектров поглощения нужно было иметь в виду, что поглощение боковых групп -фрагментов люминофоров наблюдается на фоне поглощения полимерной матрицы - ПАА, ПАК или сополимера ПАА-ПАК, и, как правило, полосы поглощения люминофоров находятся на склоне полосы сильного поглощения самого высокомолекулярного соединения (см. рис. 2).

Анализируя спектры поглощения и люминесценции и данные таблицы 1 можно констатировать, что в процессе синтеза возможное окисление 2-пиразолинового цикла до пиразольного не прошло, так как в спектрах флуоресценции мы не наблюдаем более коротковолновой полосы соответствующего пиразола (область  $27000\text{ см}^{-1}$  [15]); для полученных соединений характерное нормальное значение Стоксового сдвига ( $4300 - 6700\text{ см}^{-1}$ ).

Положения максимумов полос поглощения и люминесценции растворов сополимеров в воде отличается от таковых для исходных 2-пиразолинов (спиртовые растворы). Как правило, наблюдается батохромное смещение полос поглощения и батофлорное смещения полос люминесценции, сопровождающееся некоторым уширением полос люминесценции, благодаря росту полярности среды (при переходе от спиртовых растворов к водным), а также различному влиянию среды (растворителя) и элементарных звеньев различного строения  $[-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-, -\text{CH}_2-\text{CHR}_2]$ , где  $\text{R}_1 = -\text{CONH}_2$ ,  $\text{R}_2 = -\text{COOH}$ , элементарные звенья 3-Аг-1-фенил-5-(4,5-дигидро-2-фурил)-2-пиразолина, 3-Аг-1-фенил-5-(2,3-дигидро-2-фурил)-2-пиразолины та 3-Аг-1-фенил-5-(2,5-дигидро-2-фурил)-2-пиразолина), а также из-за различного конформационного и конфигурационного (неупорядоченного) строения в сегментах макромолекулы и, в целом, различных сегментов полимерной цепи высокомолекулярных соединений при нахождении поглощающих систем в различных частях полимерного клубка или глобулы.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры полимеров измеряли в диапазоне  $4000-400\text{ см}^{-1}$ , 32 сканирования с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  на спектрометре ALPHA производства Bruker, измерительный модуль ALPHA-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).

Исходные реагенты очищали непосредственно перед экспериментом (акриловую кислоту перегонкой в присутствии инертного газа, фурфурол – перегонкой с водяным паром), синтез полиакриловой кислоты, полиакриламида проводили согласно методикам из предыдущих сообщений [1–5]. Растворители использовали квалификации «хч», «чда». Необходимые для синтеза 2-пиразолинов 1-арил-3-(2-фурил)-2-пропен-1-оны получали конденсацией Кляйнена-Шмидта, 3-Аг-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолины взаимодействием синтезированных фурановых аналогов халконов с фенилгидразином-основанием в условиях основного катализа подобно указаниям, описанным С.В.Цукерманом [16]. Чистоту полученных продуктов на всех стадиях синтеза проверяли методом ТСХ на пластинках «Silyfol UV-254».

Синтез сополимеров 2.1-2.5, 3.1-3.5 и 4.1-4.5 проводили методом осадительной сополимеризации в среде апротонных растворителей с  $t_{\text{кип}}$  выше  $70\text{ }^\circ\text{C}$  (диоксан, этилацетат и др.), используя инициаторы радикальной полимеризации (перекись бензоила, ДАК). Полученные сополимеры переосаждали из водных растворов ацетоном, чистота сополимеров проверялась ТСХ на наличие остаточных количеств люминофоров.

## Выводы

1. Синтезированы сополимеры производные акриловой кислоты, акриламида, и фурановых аналогов трифенил-2-пиразолина, имеющих флуоресцентные свойства. Показано, что одним из путей модификации структуры макромолекул полиакриламида, полиакриловой кислоты, сополимеров АА и АК является введение на стадии сополимеризации мономеров, с заранее заданными физико-химическими свойствами. Оптимальным методом синтеза сополимеров акриламида и акриловой кислоты с фурановыми мономерами является осадительная сополимеризация в среде апротонных растворителей (диоксан, этилацетат), вызываемая инициаторами радикальной полимеризации (перекись бензоила, ДАК). Синтез протекает в не гомогенных условиях и без упорядочения положения структурных звеньев в полимерной цепи.

2. Проведен ресинтез 3-(2-тиенил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолина, 3-(4-бифенилил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолина, 3-(4-бромфенил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолина, 3-(4-хлорфенил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолина, 3-(4-N-ацетиламино/фенил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолина – ряда фурановых мономеров, которые имеют собственную флуоресценцию и вступают в сополимеризацию с акриламидом и акриловой кислотой.

3. Высокмолекулярные соединения ПАА - ФМ, ПАК - ФМ и ПАА-ПАК-ФМ, полученные осадительной сополимеризацией акриламида (АА) и фурановых мономеров (ФМ), акриловой кислоты (АК) и фурановых мономеров и акриламида, акриловой кислоты и фурановых мономеров в разных соотношениях (оптимально в среде полярных апротонных растворителей) при иницировании пероксидом бензоила или динитрилом азобисизомасляной кислоты, сохраняют водорастворимость, присущую ПАА или ПАК, и имеют флуоресценцию в области  $19800-21500\text{ см}^{-1}$  и нормальный стоксов сдвиг ( $4300 - 6700\text{ см}^{-1}$ ).

4. Проведенные спектральные исследования (электронные спектры поглощения и флуоресценции, ИК-спектры) комплексно подтверждают образование выше отмеченных полимерных соединений. Анализ ИК-спектров полимеров подтверждает наличие структурных фрагментов:  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}<$ ,  $-\text{CH}_2-$ , ароматических систем. Совместимый анализ спектров поглощения и флуоресценции исходных соединений и сополимеров указывает на сохранение в процессе синтеза хромофорных систем, которые отвечают за длинноволновые переходы  $S_0 \rightarrow S_1$  и флуоресценцию в мономерах, и в полученных полимерных соединениях.

## 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. Шкумат А. П., Семенченко В.В. Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими свойствами. XII. N-замещенные полиакриламида и сополимеры N- гетарилзамещенных акриламида, гетарилакрилатов, акриламида и акриловой кислоты // Вісник Харківського національного університету. – 2016. – вип. 27(50). – С. 60-71.
6. Human identification analysis to forensic purposes with two mitochondrial markers in polyacrilamide mini gel / Luciana Caenazzo, Francesca Ceola, Elena Ponzano, Enrico Novelli // Forensic Science International: Genetics Supplement Series. – 2008. Vol. 1, N 1. – P. 266-268.

7. Acrylamide. TA:IARS Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, -2010.- Vol. 60.- R 389-433.
8. The multiplicative model for cancer risk assessment: applicability to acrylamide / Paulsson B, Granath F, Grawe J, Ehrenberg L, Tornqvist M. // *Cancerogenesis*.- 2009. -Vol. 22, № 5.-P 917-9.
9. 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
10. 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.
11. Owen A.T. The preparation and ageing of acrylamide acrylate copolymer flocculant solutions // A.T. Owen, P.D. Fawell, J.D. Swift // *International Journal of Mineral Processing.* – 2007. – Vol. 84, N 1 – 4. – P. 3 – 14. 608 с.
12. 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.
13. The multiplicative model for cancer risk assessment: applicability to acrylamide / Paulsson B, Granath F, Grawe J, Ehrenberg L, Tornqvist M. // *Cancerogenesis*.- 2011. — Vol. 22, № 5.— P. 917-9
14. Nanoparticle-based assays in automated flow systems: A review / Marieta L.C. Passosa, Paula C.A.G. Pintoa [et al.] // *Analytica Chimica Acta.* – 2015. – Vol. 889, N 19. – P. 22-34.
15. Орлов В.Д., Шкумат А.П., Котляр В.Н. Окислительные процессы в ряду производных 2-пиразолинов//Вісник Харківського національного університету. 1999. № 437. Хімія. Вип. 3(26). – с. 99-102.
16. Цукерман С.В. Исследование в ряду гетероциклических аналогов халконов и их винилогов. – Дис. докт. хим. наук. – Ростов-на-Дону. 1972. – 299 с.; Лаврушин В.Ф., Цукерман С.В., Буряковская Е.Г. Синтез фурановых аналогов производных 1,3,5-трифенилпиразолинов//ХГС. – 1965. - № 3. – С. 323-327

### References

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. SHkumat A.P. Poisk novykh ljuminoforov s zadannymi fiziko-khimicheskimi svojjstvami. VIII. Vodorastvorimye sopolimery akrilamida i N-zameshhennykh amidov maleinovojj kisloty //Vistnik KHarkivs'kogo nacional'nogo universitetu. 2011. № 976. KHimija. Vip. 20(43). - s. 74-83.
3. SHkumat A.P. Poisk novykh ljuminoforov s zadannymi fiziko-khimicheskimi svojjstvami. IKN. Novye vodorastvorimye sopolimery akrilamida // Vistnik KHarkivs'kogo nacional'nogo universitetu. 2012. № 1026. KHimija. Vip. 21(44). - s. 126-133.
4. SHkumat A. P., Pustovarova JU.JU. Poisk novykh ljuminoforov s zadannymi fiziko-khimicheskimi svojjstvami. KHI. Novye sintezi sopolimerov na osnove poliakrilamida/Vistnik KHarkivs'kogo nacional'nogo universitetu. 2014. № 1136. Serija "KHimija". Vip. 24 (47) - c. 89-100.
5. SHkumat A. P., Semenchenko V.V. Poisk novykh ljuminoforov s zadannymi fiziko-khimicheskimi svojjstvami. KHII. N-zameshhennye poliakrilamida i sopolimery N- getarilzameshhennykh akrilamidu, getarilakrilatov, akrilamida i akrilovojj kisloty / Vistnik KHarkivs'kogo nacional'nogo universitetu. - 2016. - vip. 27(50). - S. 60-71.
6. 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.
7. Acrylamide. TA:IARS Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, -2010.- Vol. 60.- R 389-433.
8. The multiplicative model for cancer risk assessment: applicability to acrylamide / Paulsson B, Granath F, Grawe J, Ehrenberg L, Tornqvist M. // *Cancerogenesis*.- 2009. -Vol. 22, № 5.- P 917-9.
9. 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

10. 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.
11. Owen A.T. The preparation and ageing of acrylamide acrylate copolymer flocculant solutions // A.T. Owen, P.D. Fawell, J.D. Swift // *International Journal of Mineral Processing*. - 2007. - Vol. 84, N 1 - 4. - P. 3 - 14. 608 с.
12. 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.
13. The multiplicative model for cancer risk assessment: applicability to acrylamide / Paulsson B, Granath F, Grawe J, Ehrenberg L, Tornqvist M. // *Cancerogenesis*.- 2011. — Vol. 22, № 5.— P. 917-9
14. Nanoparticle-based assays in automated flow systems: A review / Marieta L.C. Passosa, Paula C.A.G. Pintoa [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. - 2015. - Vol. 889, N 19. - P. 22-34.
15. Orlov V.D., SHkumat A.P., Kotljар V.N. Okislitel'nye processy v rjadu proizvodnykh 2-pirazolinov//*Vistnik KHarkivs'kogo nacional'nogo universitetu*. 1999. № 437. KHimija. Vip. 3(26). - s. 99-102.
16. TSukerman S.V. Issledovanie v ryadu geterociklicheskih analogov halkonov i ih vinilogo. - Dis. dokt. him. nauk. - Rostov-na-Donu. 1972. - 299 s.; Lavrushin V.F., TSukerman S.V., Buryakovskaya E.G Sintezy furanovykh analogov proizvodnykh 1,3,5-trifenilpirazolinov // *HGS*. - 1965. - № 3. - S. 323-327

*Поступила до редакції 12 жовтня 2017 р.*

А.П. Шкумат, Ю.С. Иванова. Пошук нових люмінофорів із заданими фізико-хімічними і хімічними властивостями. XIII. Кополімери акриламідів і акрилової кислоти з 3-арил-1-феніл-5-(2-фурил)-2-піразолінами.

Синтезовано ряд водорозчинних кополімерів акриламідів, акрилової кислоти і 3-арил-1-феніл-5-(2-фурил)-2-піразолінів, що мають люмінесцентні властивості. Під час кополімеризації використовувалися полярні апротонні розчинники з  $t_{\text{кип}}$  вище 70°C (діоксан, етилацетат) і ініціатори радикальної полімеризації (перекис бензоїлу, динітрил азобісізомаєвної кислоти). 3-Арил-1-феніл-5-(2-фурил)-2-піразоліни [арил: 4-бифеніл, 4-бромфеніл-, 4-хлорфеніл-, 4-(N-ацетиламіно)феніл-, 2-тієніл-] мають власну флуоресценцію. Спектральні дослідження комплексно підтверджують утворення кополімерів. Аналіз ІЧ-спектрів кополімерів показує наявність структурних фрагментів:  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}<$ ,  $-\text{CH}_2-$  і ароматичних систем. Сумісний аналіз спектрів поглинання і флуоресценції вихідних сполук і кополімерів вказує на збереження в процесі синтезу хромофорних систем, які відповідають за довгохвильові переходи  $S_0 \rightarrow S_1$  і флуоресценцію в мономерах і в отриманих полімерних сполуках.

**Ключові слова:** синтез, акриламід, поліакриламід, акрилова кислота, поліакрилова кислота, кополімери, 3-арил-1-феніл-5-(2-фурил)-2-піразоліни, люмінофори, ІЧ-спектри, електронні спектри поглинання і флуоресценції.

A.P. Shkumat, U.S. Ivanova. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. XIII. Copolymers of acrylamide and acrylic acid with 3-aryl-1-phenyl-5-(2-furyl)-2-pyrazolines.

A number of water-soluble copolymers with luminescent properties has been synthesized based on acrylamide, acrylic acid and 3-aryl-1-phenyl-5-(2-furyl)-2-pyrazolines. Polar aprotic solvents with boiling temperature above 70°C (dioxane, ethyl acetate) and several initiators of radical polymerization (benzoyl peroxide, azobisisobutyric acid dinitrile) were used for copolymerization. 3-Aryl-1-phenyl-5-(2-furyl)-2-pyrazolines [aryl: 4-biphenyl, 4-bromo-phenyl-, 4-chlorophenyl-, 4-N-acetylamino)phenyl)-, 2-thienyl-] possess intrinsic fluorescence. The formation of copolymers is confirmed by spectral studies. The analysis of IR-spectra of copolymers indicates the presence of the following structural fragments:  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}<$ ,  $-\text{CH}_2-$ , as well as of the aromatic systems. The comparative analysis of absorption and fluorescence spectra of initial compounds and copolymers shows that the chromophoric systems, which are responsible for the long-wave  $S_0 \rightarrow S_1$  transitions and the fluorescence in monomers and synthesized polymers, are preserved in the process of synthesis.

**Keywords:** synthesis, acrylamide, polyacrylamide, acrylic acid, polyacrylic acid, copolymers, 3-aryl-1-phenyl-5-(2-furyl)-2-pyrazoline, IR spectra, luminophores, absorption and fluorescence spectra.