

УДК 547.7/8

**ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАНЫМИ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ  
XVI. N-АРИЛМЕТИЛЕН- И N-ГЕТАРИЛМЕТИЛЕНПРОИЗВОДНЫЕ  
ПОЛИВИНИЛАМИНА**

**А.П. Шкумат <sup>\*,a</sup>, Р.В. Чех <sup>\*,b</sup>**

*\* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина*

*a. e-mail: [shkumat@karazin.ua](mailto:shkumat@karazin.ua), ORCID: 0000-0001-9705-6235*

*b. e-mail: [roman.96.2@yandex.ru](mailto:roman.96.2@yandex.ru), ORCID: 0000-0002-3149-3039*

Исследовано превращение полиакриламида (ПАА) в поливиниламин (ПВАм) реакцией Гофмана и дальнейшее превращение аминогрупп полимера реакцией Лейкарта-Валлаха. Достоверность преобразования ПАА в ПВАм подтверждена реакцией диазотирования и ацилирования полученных образцов ПВАм и проведенными цветными реакциями продуктов превращения ПВАм. Структура ПВАм также подтверждается данными ИК-спектроскопии и рН-метрическим титрованием. Полученные продукты являются сополимерами виниламина (до 80 %), акриламида и акриловой кислоты. Синтезы N-арилметилена- и N-гетарилметиленазамещенных ПВАм осуществлены восстановительным алкилированием аминогрупп ПВАм ароматическими и гетероциклическими альдегидами [5-(4-хлорфенил)-2-(4-формилфенил)-оксазол-1,3, 5-(4-метоксифенил)-2-(4-формилфенил)-оксазол-1,3, 5-(4-метилфенил)-2-(5-формилфурил-2)-оксазол-1,3, 5-(4-метоксифенил)-2-(5-формилфурил-2)-оксазол-1,3, 3,5-дифенил-1-(4-формилфенил)-2-пирозолин, пирен-3-альдегид], обладающими люминесценцией, в присутствии муравьиной кислоты при 100 – 120°C. Указанные производные ПВАм получены также путем последовательного образования с аминогруппами элементарных звеньев оснований Шиффа и восстановление их NaBH<sub>4</sub>. Производные ПВАм, содержащие N-арилметиленовые- и N-гетарилметиленовые группы [...—CH<sub>2</sub>—CH(NH—CH<sub>2</sub>—Ar)—... и ...—CH<sub>2</sub>—CH(NH—CH<sub>2</sub>—Het)—...], соответственно, малорастворимы в воде, неполярных органических, частично растворимы в полярных растворителях и легко растворимы в кислых растворах. Полученные образцы модифицированного ПВАм, содержащие элементарные звенья ...—CH<sub>2</sub>—CH(NH—CH<sub>2</sub>—Ar)—... и ...—CH<sub>2</sub>—CH(NH—CH<sub>2</sub>—Het)—..., люминесцируют как в твердом состоянии, так и в растворах. Изучены ИК-спектры (твердое состояние) ПВАм и модифицированных продуктов, спектры поглощения и люминесценции N-арилметилена- и N-гетарилметиленазамещенных ПВАм (в растворах смешанного растворителя - этилацетат-муравьиная кислота). Максимумы флуоресценции производных ПВАм смещены в коротковолновую область по сравнению с аналогичными для растворов исходных альдегидов вследствие уменьшения хромофорной цепи из-за замены альдегидной группы на метиленовую.

**Ключевые слова:** синтез, поливиниламин (ПВАм), люминофоры, ИК-спектры, спектры поглощения и флуоресценции.

### Введение

Настоящее сообщение, в продолжение исследований водорастворимых полимеров, проведенных нами ранее [1–2], посвящается синтезу и исследованию N-замещенных поливиниламина (ПВАм). Как известно [3–6], гомоцепной поливиниламин – полимер с максимальным содержанием аминогрупп – получить прямой полимеризацией виниламина, как гипотетического предшественника ПВАм, невозможно из-за имино-енаминовой таутомерии [виниламин (енамин) ↔ этилиденамин (имин)], поэтому синтез ПВАм осуществляется модифицированными методами (Схема 1).

Наиболее известные методы синтеза ПВАм (Схема 1) – гидразиолиз поли(N-винилкарбоксамиды); гидролиз поли(N-винилсукцинимиды); гидролиз поли(N-винилфталимиды); реакция Гофмана с ПАА. Исследуя синтез и превращения водорастворимых полимеров важным было исследовать свойства и превращения ПВАм, полученного по реакции Гофмана из ПАА.

Естественно, мы понимали, что негативный момент нашего эксперимента – полученный продукт может отличаться от идеального поливиниламина вследствие того, что проводимая реакция Гофмана (Схема 2) проходит в сильнощелочной среде с использованием раствора ги-

похлорита натрия, а, следовательно, побочная реакция гидролиза амидных групп становится фактором снижающим ожидаемую степень конверсии амидных групп в аминогруппы (см. схему 2).

Необходимый для эксперимента ПАА получали путем осадительной полимеризации акриламида в среде полярных растворителей (этилацетат, диоксан), используя в качестве инициатора пероксид бензоила. В этих условиях синтезированные образцы полиакриламида имеют молекулярную массу до 100 КДа. Использовать для превращения промышленные образцы ПАА, молекулярная масса которых достигает значений 1000 КДа и больше, в реакции Гоффмана нежелательно, потому что водные растворы необходимой концентрации такого ПАА имеют высокую вязкость. Даже полученный нами указанным выше способом ПАА в условиях реакции Гоффмана создает достаточно вязкую реакционную среду, в результате чего замедляется перемешивание в процессе реакции, что приводит к перегреву реакционной среды и ускорению побочного процесса.

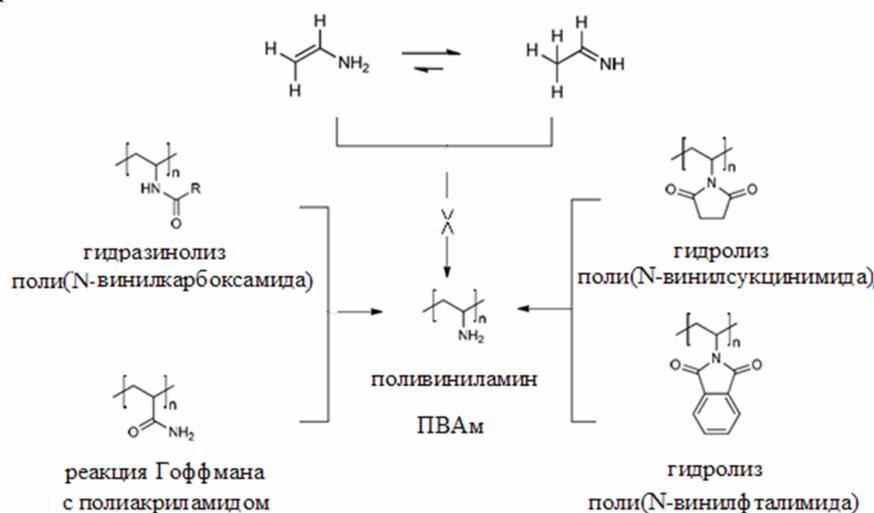


Схема 1. Важнейшие пути получения ПВАм.

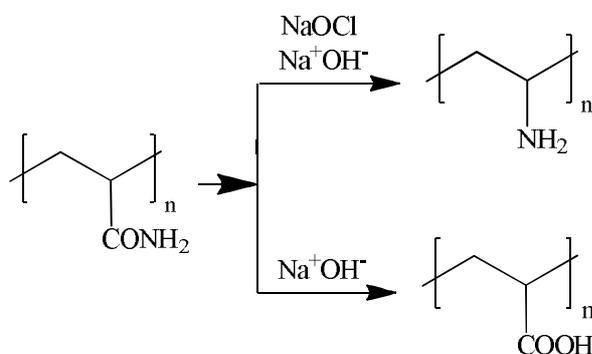


Схема 2. Пути превращения ПАА

Полученные описанным выше методом образцы ПВАм обладают достаточной растворимостью в воде. Обработка реакционной смеси хлоридной кислотой (до pH = 2) приводит к образованию соляной формы -  $\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$  по всем аминогруппам и стимулирует "высаливание" полимера, который собирается на дне реакционной колбы и через несколько суток легко отделяется путем декантации. Высушенные образцы полимера в массе могут содержать как свободную избыточную так и связанную аминогруппами хлоридную кислоту. Таким образом, по нашим предположениям, продукт может содержать протонированные аминогруппы, карбоксильные группы как результат побочной реакции гидролиза, непрореагировавшие исходные амидные группы и незначительное количество свободной хлоридной кислоты.

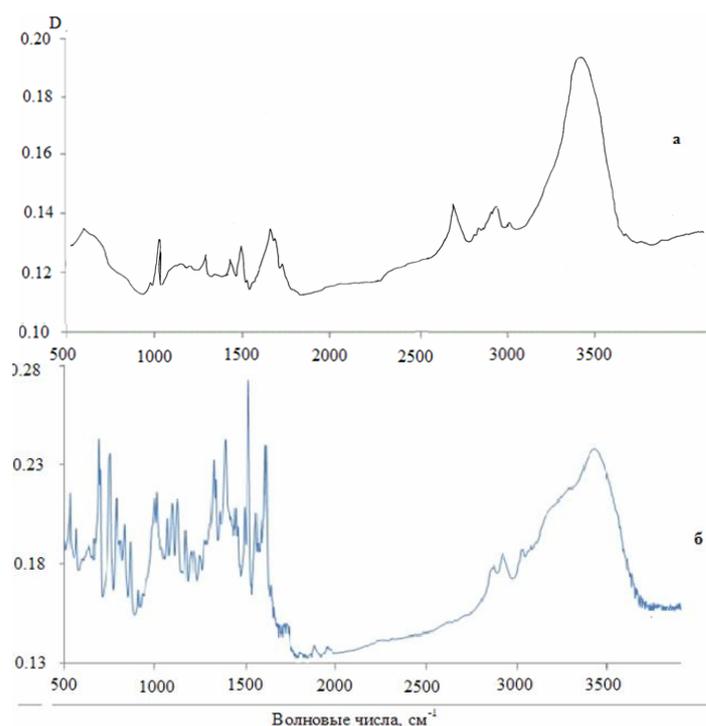
Для доказательства образования синтезированного модифицированного продукта проведены следующие качественные химические тесты, а именно: реакция диазотирования элементарных звеньев продукта, содержащих аминогруппы, нитритом натрия  $\{ \dots - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \dots \} \longrightarrow$

...—CH<sub>2</sub>—CH(OH)—...}. Образование поливинилового спирта (ПВС) подтверждается цветными реакциями (Шторха-Моравьского и реакцией с йодом).

Также были проведены реакции ацилирования аминогрупп – взаимодействие с уксусным ангидридом и хлорангидридом пара-бромбензойной кислоты (Схема 3) в обезвоженном этилацетате в течение 3,5 часов с образованием осадков ацилированных ПВАм (более обильных во втором случае). Исследованные ИК спектры продуктов имеют в области 1550-1750 см<sup>-1</sup> поглощение амидных групп —NHCO—CH<sub>3</sub> или —NHCO—Ar, подтверждающие образование ацилированных продуктов.

Степень конверсии амидных групп в аминогруппы была установлена путем кислотно-основного титрования солянокислого ПВАм раствором NaOH, и составляла у разных образцов полимера от 60 до 80 %.

В ИК-спектрах (пример рис. 1а) в области 2200-3700 см<sup>-1</sup> наблюдается широкая полоса, которая обусловлена наложением полос свободных и связанных сильными водородными связями аминогрупп, а также полосами колебаний скелетных CH<sub>2</sub>- и CH-групп с максимумами 3340 см<sup>-1</sup>, 3186 см<sup>-1</sup>, 3000 см<sup>-1</sup> и 2500-2600 см<sup>-1</sup>. Также присутствует широкая асимметричная полоса с максимумом в области 1652 см<sup>-1</sup>, которая обусловлена поглощением C=O связей остаточных амидных групп. Ее асимметричность в сторону больших значений волновых чисел указывает на присутствие некоторого количества карбоксильных групп (по экспериментально измеренному спектру количественно установить соотношение карбоксильных и амидных групп не представляется возможным). При 1445 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы, обусловленные деформационными колебаниями CH<sub>2</sub>-групп и CH-групп. В области 1000-1300 см<sup>-1</sup> наблюдается широкая структурированная полоса, обусловленная колебаниями C-C, C-O, C-N.



**Рисунок 1.** ИК спектры ПВАм (а) и модифицированного ПВАм (б) соединением V<sub>д</sub>

Благодаря высокой реакционной способности ПВАм имеет большой потенциал использования учитывая возможности получения из него разнообразных производных путем проведения различных химических реакций по аминогруппам полимера.

Используя реакцию Лейкарта-Валлаха как метод синтеза аминопроизводных восстановительным алкилированием аминов альдегидами или кетонами в присутствии муравьиной кислоты как восстановителя (Схема 3), мы получили ряд модифицированных сополимеров - N-арилметил- и N-гетарилметилзамещенных, обладающих люминесценцией. Известно, что значительный избыток муравьиной кислоты способствует увеличению выхода целевого продукта и позволяет проводить реакцию в менее жестких условиях :

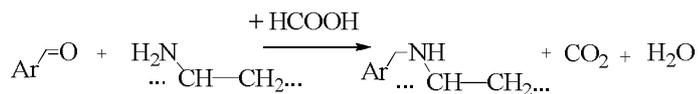


Схема 3. Синтез N-арилметиленовых замещенных ПВАм.

Реакция Лейкарта-Валлаха используется не часто, невзирая на ее простоту и доступность исходных веществ. Нас она привлекла тем, что взаимодействием аминогрупп ПВАм и карбонильных соединений в среде муравьиной кислоты (взятой не менее чем в 4-х кратном избытке относительно вводимых в реакцию оксосоединений) при ее температуре кипения сравнительно легко можно получить N-арилметиленовые/-гетарилметиленовые замещенные с использованием разнообразных люминофоров, содержащих альдегидные группы.

Для модифицирования строения ПВАм (с целью получения водорастворимых люминесцентных полимеров) мы использовали:

- |  |             |
|--|-------------|
| а) 5-(4-хлорфенил)-2-(4-формилфенил)оксазол-1,3      | (соед. I)   |
| б) 5-(4-метоксифенил)-2-(4-формилфенил)оксазол-1,3   | (соед. II)  |
| в) 5-(4-метилфенил)-2-(5-формилфурил-2)оксазол-1,3   | (соед. III) |
| г) 5-(4-метоксифенил)-2-(5-формилфурил-2)оксазол-1,3 | (соед. IV)  |
| д) 3,5-дифенил-1-(4-формилфенил)-2-пиразолин         | (соед. V)   |
| е) пирен-3-альдегид                                  | (соед. VI)  |

Формулы модифицированных ПВАм представлены ниже на Схеме 4 (в таблице 1 буквами от а до е показано превращение *исходное вещество* → *модифицированный ПВАм*):

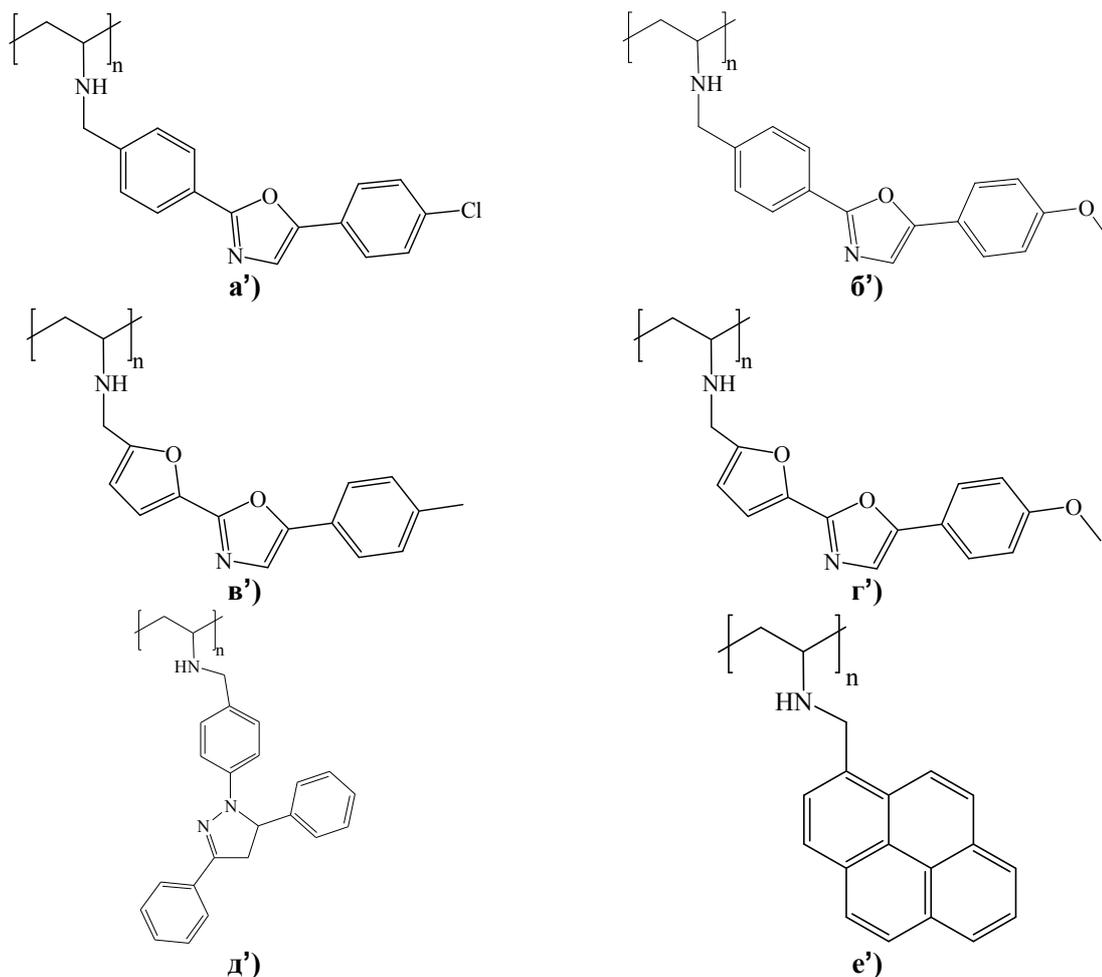


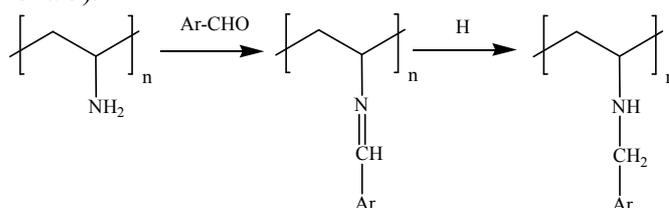
Схема 4.

Взаимодействие ПВАм и выбранных альдегидов в среде муравьиной кислоты проводили:

- а) в мягких условиях (кипячение 2-3 часа и осаждение продукта водой) и
- б) в жестких условиях (длительное кипячение, отгонка муравьиной кислоты на 80 – 90 % и осаждение ацетоном).

После длительного кипячения (6 часов, вариант б) реакционной смеси, состоящей из ПВАм, ароматического (или гетероциклического) альдегида, обладающего люминесценцией, и муравьиной кислоты, взятой в избытке, которую потом отгоняли на 80 – 90%, густой остаток (с целью исключения из образца модифицированного ПВАм избыточного количества люминофоров) двукратно обрабатывали ацетоном, ацетон отделяли, продукт сушили, проверяли на чистоту. Следует отметить, что нежелательные взаимодействия между разными функциональными группами полимера, в случае проведения реакции в жестких условиях, могут быть усилены эффектом близости функциональных групп и поэтому могут проходить побочные реакции, например, между аминогруппами и, нежелательными для нас, но побочно образовавшимися в процессе проведения реакции Гофмана, карбоксильными группами. Такие взаимодействия ведут к разветвлению или перекрестному связыванию, а также к сшиванию участков полимерной цепи или разных полимерных цепей. Мы наблюдали, что образцы полимеров, полученные в жестких условиях, растворимы только в очень полярных растворителях, например, таких как муравьиная кислота, крайне ограничено растворимы в ацетонитриле, этиленгликоле. По этой причине основными объектами спектральных исследований были образцы, полученные в мягких условиях (вариант а).

Модификацию ПВАм мы также провели иным путем – взаимодействием ПВАм с выбранными нами альдегидами и последующим восстановлением образовавшихся оснований Шиффа  $\text{NaBH}_4$  ( $-\text{HC}=\text{N}-$ группы до  $-\text{H}_2\text{C}-\text{NH}-$ мостика) с формированием N-арилметил- и N-гетарилметилсодержащих продуктов, аналогичных полученным нами ранее по реакции Лейкарта-Валлаха (Схема 5).



**Схема 5.** Альтернативный путь получения N-арилметил- и N-гетарилметилсодержащих продуктов.

Полученные образцы модифицированных полимеров - вещества белого или желтоватого цвета, труднорастворимы в воде и большинстве органических растворителей, однако легко растворимы в водных растворах муравьиной кислоты и её смесях с органическими растворителями, характеризуются наличием флуоресценции в твердом состоянии и в растворах.

В результате возможного загрязнения продуктов исходными люминофорами контроль чистоты конечных продуктов проводили методом ТСХ – полимеры оставались на линии старта, а флуоресцентные и иные растворимые загрязнения перемещались по пластинке в зависимости от выбранного растворителя и  $R_f$  исходных люминофоров. Очистка конечных продуктов проводилось путем переосаждения из муравьинокислых растворов и промывки ацетоном или спиртами (метанолом, этанолом).

Проведенные исследования (ИК спектры, электронные спектры поглощения и флуоресценции) подтверждают образование отмеченных выше привитых полимерных структур **а'** – **е'**.

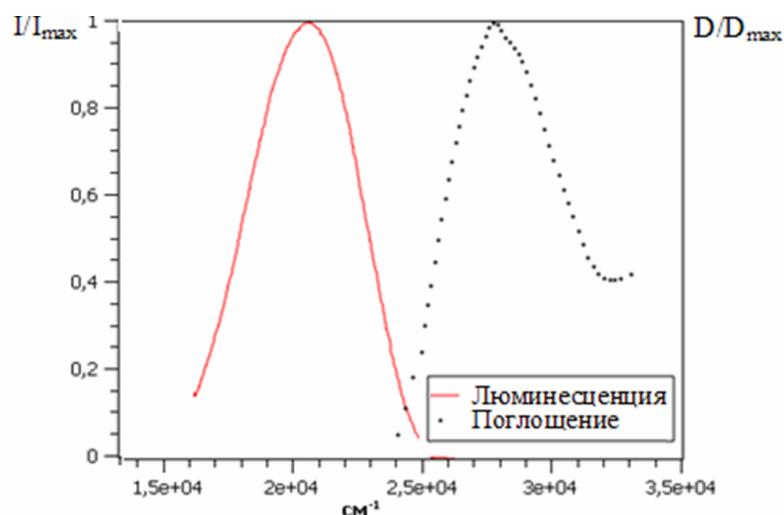
На ИК-спектрограмах модифицированных ПВАм некоторые изменения испытывает полоса в области  $2300-3600 \text{ см}^{-1}$ , а также суммарная полоса поглощения в области  $1600-1700 \text{ см}^{-1}$ . Для всех соединений суммарная полоса, которая находится в интервале  $1000-1500 \text{ см}^{-1}$  изменяет свой вид в связи с изменением относительной интенсивности составляющих ее полос. По существу этот участок спектра является как бы "отпечатком пальцев" для данного полимера (Пример Рис. 16).

Все полученные модифицированные полимеры исследовали на наличие для них люминесценции в твердом состоянии и в растворах (в органических и смешанных растворителях). В качестве органического растворителя, с одной стороны, могут быть выбраны ацетонитрил или этилацетат, как частично растворяющие полученные вещества, однако лучшая растворимость полимеров достигается в смеси этилацетат – муравьиная кислота (15 : 1). Все полученные мо-

дифицированные сополимеры, подобно исходным соединениям, имеют интенсивную люминесценцию. Данные представлены в таблице 1 (см. также рисунок 2).

**Таблица 1.** Спектральные характеристики исходных люминофоров и модифицированных ПВАм (растворитель: этилацетат – муравьиная кислота (15 : 1))

№ соед. (превращение)	Поглощение, $\lambda$ , нм ( $\nu_{\text{макс}}$ $10^{-3}$ , $\text{см}^{-1}$ )		Люминесценция, $\lambda$ , нм ( $\nu_{\text{макс}}$ $10^{-3}$ , $\text{см}^{-1}$ )	
	Альдегида	Модифицированного ПВАм	Альдегида	Модифицированного ПВАм
I (а→а')	341 (29.3)	339 (29.5)	471 (21.2)	465 (21.5)
II (б→б')	358 (27.9)	356 (28.1)	480 (20.8)	450 (22.2)
III (в→в')	351 (28.5)	350 (28.6)	501 (20.0)	489 (20.4)
IV (г→г')	362 (27.6)	360 (27.8)	530 (18.9)	486.5 (20.6)
V (д→д')	370 (27.0)	370 (27.0)	495 (20.2)	492 (20.3)
VI (е→е')	364 (27.5)	360 (27.8)	453 (22.1)	435.5 (23.0)



**Рисунок 2.** Спектры поглощения (показана только длинноволновая полоса) и люминесценции IVг' (растворитель: этилацетат – муравьиная кислота (15 : 1)).

Анализ электронных спектров поглощения и спектров флуоресценции растворов исходных люминофоров и производных ПВАм с боковыми N-арилметиленовыми- и N-гетарилметиленовыми группами [...-CH<sub>2</sub>-CH(NH-CH<sub>2</sub>-Ar)-... и ...-CH<sub>2</sub>-CH(NH-CH<sub>2</sub>-Het)-...], соответственно, показывает, что как исходные соединения Ia - VIe, так и ПВАм с указанными привитыми группами (Ia' - VIe') интенсивно флуоресцируют (Таблица 1). При этом, как правило, для спектров флуоресценции растворов полимерных образцов характерен максимум флуоресценции смещенный в коротковолновую область по сравнению с аналогичным для растворов исходных альдегидов вследствие произошедшей замены в хромофорной цепи альдегидной группы на метиленовую. Следует отметить, что в области максимумов длинноволновых полос поглощения и флуоресценции наблюдаются незначительные изменения колебательной структуры полос. Таким образом, установлено, что в цепи макромолекул в боковых аминогруппах содержатся привитые фрагменты, отвечающие за поглощение и люминесценцию полученных образцов в области 300–600 нм, которые во время синтеза целевых полимерных продуктов целенаправленно нами вводились в ПВАм.

### Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры поглощения синтезированных соединений (в таблетках KBr) измерялись в диапазоне 400 – 4000  $\text{см}^{-1}$  на спектрометре ALPNA производства Bruker, измерительный модуль ALPNA-P (для измерений нарушения Полного Внутреннего Отображения), Кри-

сталл-алмаз. Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре "Hitachi-3210", спектры флуоресценции - на спектрофотометре "Hitachi 850".

**Синтез ПВАм (превращение ПАА в ПВАм по реакции Гофмана).** В колбу вместимостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, загружали смесь раствора NaClO (40 мл с массовой концентрацией активного хлора 14-15 %) и 15 М раствора NaOH (5 мл) и охлаждали до  $-10^{\circ}\text{C}$ . Раствор 5 г полиакриламида в 20 г  $\text{H}_2\text{O}$  быстро охлаждали до  $0^{\circ}\text{C}$  и при интенсивном перемешивании добавляли в реакционную колбу. Через 1,5 часа перемешивания в реакционную смесь добавляли 165 мл раствора 11 М раствора NaOH, предварительно охлажденного до  $-10^{\circ}\text{C}$ . выдерживали 30 минут при  $-10^{\circ}\text{C}$ , а потом сутки при  $0^{\circ}\text{C}$ . Полученный полимер из реакционной смеси осаждали подкислением хлоридной кислотой до  $\text{pH} = 2$ , оставляли на сутки. Далее раствор декантировали, осажденный полимер в виде гидрохлорида ПВАм собирали со стенок посуды, переосаждали ацетоном и сушили на воздухе.

**Синтез производных поливиниламина по реакции Лейкарта-Валлаха (Общая методика).** В круглодонной колбе вместимостью 50 мл, снабженной обратным холодильником, при нагревании на глицериновой (мягкий режим получения,  $t = 100^{\circ}\text{C}$ ) или песчаной (жесткий режим получения,  $t = 120^{\circ}\text{C}$ ) бане растворяли 0,5 г ПВАм в муравьиной кислоте (концентрация основного вещества 98 %). После растворения ПВАм в реакционную смесь при перемешивании прибавляли 0,05 – 0,1 г ароматического или гетероароматического альдегида и нагревание реакционной смеси продолжали от 2 до 6 часов. В случае мягкого режима получения продукт через 2-3 часа осаждали водой путем разбавления в 4 – 5 раз, а при жестком режиме получения через 5 – 6 часов муравьиную кислоту отгоняли на 80 – 90 %, остаток двукратно обрабатывали ацетоном.

**Альтернативный путь синтеза производных ПВАм - образование оснований Шиффа и восстановление их  $\text{NaBH}_4$  (Общая методика).** К раствору 1 г ПВАм в этилацетате прибавляли этилацетатный раствор 0,3 г ароматического или гетероциклического альдегида. Реакционную смесь нагревали (до  $80^{\circ}\text{C}$ ) при перемешивании в течение 2-3 часов. К реакционной смеси прибавляли 0,6 г  $\text{NaBH}_4$  в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , затем добавляли 5 мл метанола и смесь перемешивали 3-5 часов (до полного исчезновения окраски). Пробу анализировали методом ТСХ на полноту прохождения реакции. Растворитель частично отгоняли, образовавшийся осадок фильтровали, сушили.

### Выводы

1. Оптимизировано превращение ПАА реакцией Гофмана в ПВАм. Полученный полимер характеризуется высокой степенью конверсии амидных групп в аминогруппы. Достоверность получения ПВАм подтверждена реакцией диазотирования и ацилирования полученных образцов ПВАм. Структура ПВАм подтверждается данными ИК-спектроскопии,  $\text{pH}$ -метрическим титрованием и проведенными химическими реакциями. Полученный продукт является сополимером виниламина, акриламида и акриловой кислоты.

2. Показано, что реакцией Лейкарта-Валлаха достигается эффективное превращение ПВАм в его производные с боковыми ароматическими [...— $\text{CH}_2$ — $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Ar})$ —...] или гетероциклическими [...— $\text{CH}_2$ — $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Het})$ —...] фрагментами. Для получения указанных продуктов также изучен альтернативный путь синтеза производных ПВАм – через образование оснований Шиффа и восстановление их  $\text{NaBH}_4$ . Строение образцов модифицированного ПВАм подтверждено ИК- и электронными спектрами поглощения и спектрами флуоресценции.

3. Производные ПВАм, содержащие N-арилметиленовые- и N-гетарилметиленовые группы [...— $\text{CH}_2$ — $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Ar})$ —...] и [...— $\text{CH}_2$ — $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Het})$ —...], соответственно, мало-растворимы в воде, неполярных органических, частично растворимы в полярных растворителях и легко-растворимы в кислых растворах, обладают люминесценцией как в твердом состоянии, так и в растворах. Изучены спектральные характеристики полимеров в растворах смешанного растворителя - этилацетат-муравьиная кислота.

### Литература / References

1. Shkumat A. P., Semenchenko V. V. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. XII. N-Substituted polyacrylamide and copolymers N-getarylsudstituted acrylamide, getarylacrylate, acrylamide and acrylic acid. *Kharkov Univ. Bull., Chem. Ser.* **2016**. Vol. 27(50), P.60–71.

2. Shkumat A. P., Ivanova U. S. 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. *Kharkov Univ. Bull., Chem. Ser.* **2017**, Vol. 29(52), P.61–68.
3. Stackman R. W., Summerville R. H. Water Soluble Poly-N-Vinylamides: Synthesis and Physicochemical Properties. *Chem. Prod. Res.* **1985**, Vol. 24, P. 242-246.
4. Pinschmidt R.K. Polyvinilamine at Last. *J. Polym. Sci.* **2010**, Vol. 48, P. 2257-2283.
5. Cahari A., Coqueret X., Lablache-Combiere A., Loucheux C. Preparation of polyvinylamine from polyacrylamide: a reinvestigation of the Hofmann reaction. *Makromol. Chem.* **1993**, Vol. 194, P. 1879-1891.
6. Zhao H., Li Q., Xu W., Huang F. Study on synthesis and thermal property of polyvinylamine. *Trans Tech Publications* **2011**, V. 150, P. 1500-1503.

Поступила до редакції 8 жовтня 2018 р.

А.П. Шкумат\*, Р.В. Чех\*. Пошук нових люмінофорів із заданими фізико-хімічними і хімічними властивостями. XVI. N-Арилметиле-н- і N-гетарилметиле-н-похідні полівініламіна.

\* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Досліджене перетворення поліакриламід (ПАА) в полівініламін (ПВАМ) реакцією Гофмана і подальше перетворення аміногруп полімера реакцією Лейкарта-Валлаха. Достовірність перетворення ПАА в ПВАМ підтверджена реакцією діазотування і ацилювання отриманих зразків ПВАМ і проведеними кольоровими реакціями продуктів перетворення ПВАМ. Структура ПВАМ також підтверджується даними ІЧ-спектроскопії та рН-метричним титруванням. Отриманий продукт є сополімером вініламіна (до 80%), акриламід і акрилової кислоти. Синтези N-арилметиле-н- і N-гетарилметиле-н-заміщених ПВАМ здійснені відновним алкілюванням аміногруп ПВАМ ароматичними і гетероциклічними альдегідами [5-(4-хлорфеніл)-2-(4-формілфеніл)оксазол-1,3, 5-(4-метоксифеніл)-2-(4-формілфеніл)оксазол-1,3, 5-(4-метилфеніл)-2-(5-формілфуріл-2)оксазол-1,3, 5-(4-метоксифеніл)-2-(5-формілфуріл-2)оксазол-1,3, 3,5-дифеніл-1-(4-формілфеніл)-2-піразолін, пірен-3-альдегід ], що мають люмінесценцію, у присутності мурашиної кислоти. Вказані похідні ПВАМ отримані також шляхом послідовного утворення з аміногрупами елементарних ланок основ Шиффа і відновлення їх  $\text{NaBH}_4$ . Похідні ПВАМ, що містять N-арилметиле-нові та N-гетарилметиле-нові групи [...-CH<sub>2</sub>-CH(NH-CH<sub>2</sub>-Ar)-... і ...-CH<sub>2</sub>-CH(NH-CH<sub>2</sub>-Het)-...], відповідно, малорозчинні у воді, неполярних органічних, частково розчиняються в полярних розчинниках і легко розчинні в кислих розчинах. Отримані зразки модифікованого ПВАМ, що містять елементарні ланки [...-CH<sub>2</sub>-CH(NH-CH<sub>2</sub>-Ar)-... і ...-CH<sub>2</sub>-CH(NH-CH<sub>2</sub>-Het)-...], мають люмінесценцію як в твердому стані, так і в розчинах. Вивчені ІЧ-спектри (твердий стан) ПВАМ і модифікованих продуктів, спектри поглинання і люмінесценції N-арилметиле-н- і N-гетарилметиле-н-заміщених ПВАМ (у розчинах змішаного розчинника - етилацетат-мурашина кислота). Максимуми флуоресценції похідних ПВАМ зміщені в короткохвильову область у порівнянні з аналогічними для розчинів вихідних альдегідів внаслідок зменшення хромофорної ланцюга через заміну альдегідної групи на метиле-нову.

**Ключові слова:** синтез, полівініламін (ПВАМ), люмінофори, ІЧ-спектри, спектри поглинання і флуоресценції.

A.P. Shkumat\*, R.V. Chekh\*. Search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties XVI. N-arylmethylene- and N-hetarylmethylene- substituted for polyvinylamine.

\* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

Investigation of transformation of polyacrylamide (PAA) in the polyvinylamine (PVAm) the reaction of Hofmann and further transformation of NH<sub>2</sub>-groups polymer by the Leuckart—Wallach reaction. The reliability of the transformation of PAA into PVAm is confirmed by the reaction of diazotization and acylation of the samples obtained by PVA and by the color reactions of the PVAm transformation products. The structure of PVAm is also confirmed by data from IR spectroscopy and pH-metric titration. The product obtained is a vinylamine copolymer (up to 80%), acrylamide and acrylic acid. Syntheses of N-arylmethylene- and N-hetarylmethylene substituted PVAm, is carried out by the reduction alkylating of NH<sub>2</sub>-groups of PVAm by aromatic and heterocyclic aldehydes [5-(4-chlorophenyl)-2-(4-formylphenyl)oxazol-1,3, 5-(4-methoxyphenyl)-2-(4-formylphenyl)oxazol-1,3, 5-(4-methylphenyl)-2-(5-formylfuryl-2)oxazol-1,3, 5-(4-methoxyphenyl)-2-(5-formylfuryl-2)oxazol-1,3, 3,5-diphenyl-1-(4-formylphenyl)-2-pyrazoline, pyrene-3-aldehyde, possessing luminescence, in presence formic acid. The

indicated derivatives of PVAm are got also by successive formation with  $\text{NH}_2$ -groups of elementary links of grounds of Schiff and reduction of them  $\text{NaBH}_4$ . The derivatives of PVAm containing N-arylmethylene and N-hetarylmethylene groups [...- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Ar})$  - ... and ... - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Het})$  - ...], respectively], low-grade in water, nonpolar organic, partially soluble in polar solvents and readily soluble in acid solutions. The got standards of modified PVAm, containing elementary links of ...- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Ar})$ -... and ...- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Het})$ -..., luminesce both in the hard state and in solutions. IR-spectra (hard state) PVAm and modified foods is studied, spectrums of absorption and luminescence of N-arylmethylene- and N-hetarylmethylene substituted for PVAm, (in solutions of the mixed solvent is ethyl acetate - formic acid). The fluorescence maxima of PVAm derivatives are shifted to the short-wave region in comparison with similar solutions for initial aldehydes due to the reduction of the chromophore chain through the replacement of the aldehyde group with methylene.

**Keywords:** synthesis, polyvinylamine (PVAm), luminophores, UV-, IR- spectrums, spectrums of absorption and fluorescence.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 31 (54), 2018