

УДК 547.7/8

## ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

### ХІ. НОВЫЕ СИНТЕЗЫ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА

А.П. Шкумат, Ю.Ю. Пустоварова

Исследованы новые подходы для инициирования реакций полимеризации акриламида (АА) с использованием  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ . Синтезированы и исследованы сополимеры АА: декстран-ПАА, декстран-люминофор, ПАА-люминофор и др. Изучены ИК-спектры, спектры поглощения и люминесценции.

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

Настоящее сообщение, в продолжение исследований, проведенных нами ранее [1,2], посвящается синтезу и исследованию сополимеров на основе акриламида (АА), исследованию возможности получения сополимеров декстран-ПАА, декстран-люминофор, декстран-ПАА-люминофор. Полисахарид декстран и его производные находят все возрастающее применение в медицине, хроматографии и для других целей. Широкую известность полисахарид декстран приобрел в связи с тем, что водные растворы некоторых препаратов этого полимера с молекулярным весом 35000-70000 и низкой степенью разветвленности являются эффективными заменителями плазмы крови при кровопотере и шоке. Чрезвычайно важным является использование декстрана при получении сефадексов, которые широко применяются в гель-хроматографии [3-6].

Декстран(ы) – полисахариды, которые получают в процессе культивирования микроорганизмов *Leuconostoc mesenteroides*, *Leuconostoc dextranicum*, *Streptobacium dextranicum*. Продуктом микробиологического синтеза является так называемый нативный декстран, который представляет собой биополимер с высоким, достигающим нескольких десятков миллионов молекулярным весом и высокой степенью полидисперсности (коэффициент полидисперсности  $M_w/M_n=102-103$ ). Основная молекулярная цепь декстрана состоит из ангидро-D-глюкопиранозных звеньев, соединенных преимущественно  $\alpha$ -1,6-гликозидными связями, и ответвлений от основной цепи с помощью  $\alpha$ -1,2-,  $\alpha$ -1,3- или  $\alpha$ -1,4-гликозидных связей. Известны декстраны, молекулы которых являются практически неразветвленными, а элементарные звенья на 95% соединены  $\alpha$ -1,6-гликозидными связями.

Известно, что снижение молекулярного веса нативного декстрана осуществляют путем кислотного гидролиза (применяется в промышленных условиях), ферментативной деполимеризации, алкоголиза, термической деструкции, обработки перекисью водорода,  $\gamma$ -, УФ- и рентгеновским облучением, действием ультразвука.

Гидролиз и последующее фракционирование позволяет уменьшить величину степени полидисперсности  $M_w/M_n$  до 1,2–1,5. Естественно, в результате кислотного гидролиза происходит также уменьшение степени разветвленности макромолекул декстрана. Однако следует отметить, что  $\alpha$ -1,6-гликозидные связи имеют относительно более высокую устойчивость к кислотному гидролизу.

В нашем исследовании мы использовали декстран с молекулярной массой 500000 (Dextran T-500; Made in Austria; Производитель – LOBA Chemie Wien Fischamend, Australanal praparate).

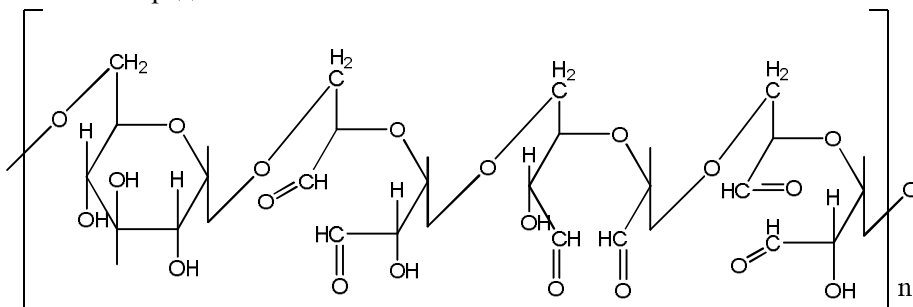
Одно из известных направлений преобразования декстрана является использование разнообразных окислителей (йодной кислоты, хлорита натрия, соединений  $\text{Ce}^{4+}$  или  $\text{V}^{5+}$ , системы диметилсульфоксид - уксусный ангидрид и др.), позволяющих получить карбонилсодержащие производные декстрана и провести синтез на основе этих оксопродуктов новых производных декстрана: 2-(3'-амино-4'-метоксифенил) – сульфонилэтилового эфира декстрана, привитых сополимеров декстрана с полиакриловой кислотой или поли-2-метил-5-винилпиридином, привитого сополимера декстрана и полиметилметакрилата, привитого сополимера декстрана и крахмала, сополимера декстрана и инсулина, модифицированных декстранов, к которым за счет

реакционноспособных групп привиты фармацевтические препараты, флуоресцентных производных декстранов, митохондриальных маркеров на основе ПАА геля и др.[6–11].

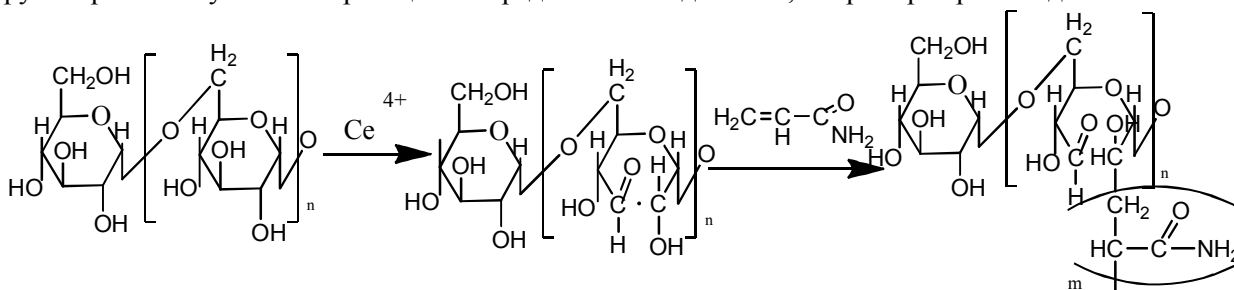
Обычно для инициирования полимеризации АА используются различные инициаторы: ДАК (динитрил азобисизомаляной кислоты), перекись бензоила в апротонных растворителях, а также персульфат натрия, минеральные кислоты в водных системах. Попытки получения привитых сополимеров декстран-ПАА (D-g-ПАА) в присутствии радикальных инициаторов (ДАК, перекись бензоила) – за счёт присоединения растущих макрорадикалов ПАА на основную цепь полисахарида, предположительно приводит к трудноразделимой смеси полимеров (декстран; ПАА), что не представляет практического интереса. Поэтому в дальнейшем мы сосредоточились на прививке ПАА в процессе окисления декстрана. При этом предполагалось, что при окислении углеводного фрагмента образуются радикалы, которые иницируют прививку акриламида на модифицированном полисахаридном остове.

В настоящей работе мы исследовали применение окислительно-восстановительных систем с участием  $\text{Ce}^{4+}$  (гексанитратоцерата (IV) аммония) с целью получения сополимеров декстран-ПАА, декстран-ПАА-люминофор.

Так, известно[6], что окисление декстрана йодной кислотой приводит к образованию водорастворимого продукта, дающего реакцию на альдегидные группы (продукт условно назван «диальдегиддекстраном»). В гомогенной среде эта реакция протекает с высокой скоростью (при ведении в реакцию 1 моля  $\text{HIO}_4$  на 1 элементарное звено окисление заканчивается за 25 минут). По мнению авторов [6], строение продукта частичного окисления декстрана йодной кислотой может быть представлено схемой:



В ряде сообщений [7, 9] используется окисление декстрана  $\text{Ce}^{4+}$  для последующих превращений, считая, что реакция протекает аналогично. Описан синтез привитых сополимеров декстрана и полиакриламида со сравнительно короткими привитыми цепями при использовании соединений  $\text{Ce}^{4+}$  для инициирования привитой сополимеризации. Авторы считают, что в процессе окисления полимерной цепи полисахарида образуются свободные радикалы, которые иницируют прививочную полимеризацию непредельных соединений, например акриламида:



Наличие, в частично окисленном декстране, реакционноспособных альдегидных групп (легко подтверждается образованием соответствующих оснований Шиффа, гидразонов) позволяет модифицировать «диальдегиддекстран».

Образование альдегидной группы при окислении декстрана было подтверждено нами качественной реакцией на альдегидную группу – с нитрофенилгидразином. Цвет раствор изменился с желтого на оранжевый и выпал осадок соответствующего производного. Подтверждением наличия альдегидной группы также является ИК-спектр, в котором поглощение альдегидной группы в области  $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1). Безусловно, частично в условиях реакции часть альдегидных групп превратилась в карбоксильные.

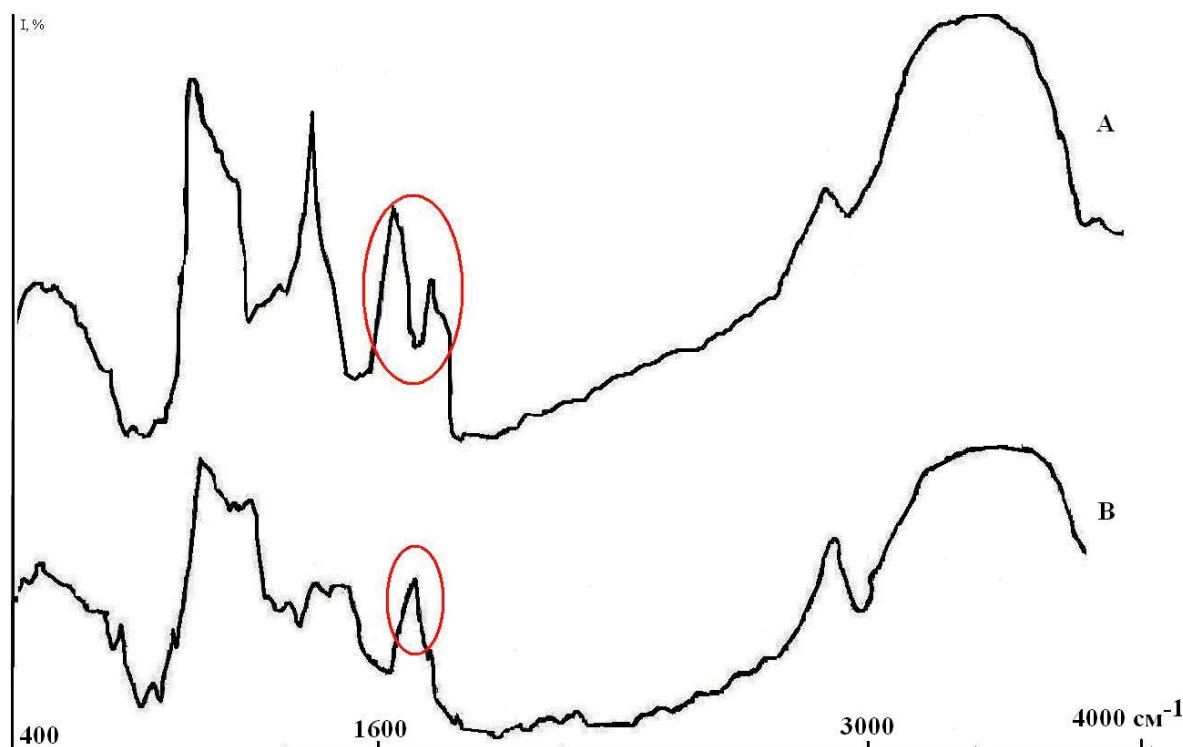
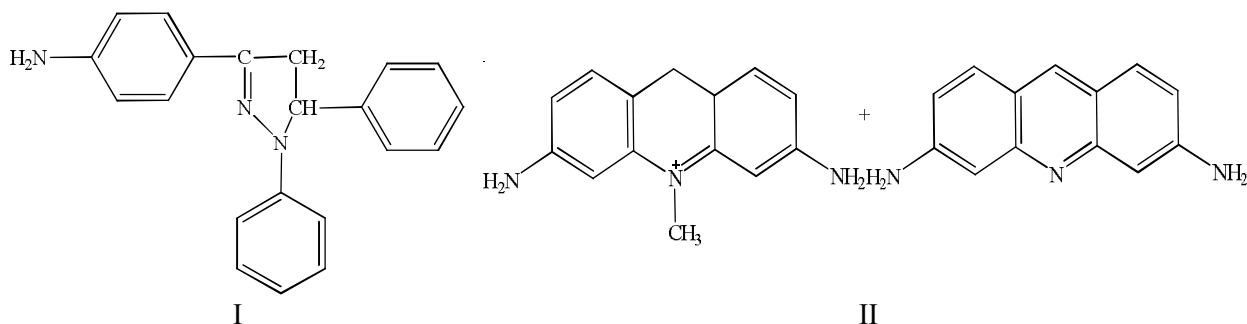


Рисунок 1. ИК-спектр окисленного декстрана (А) и декстрана (В)

Для модификации окисленного декстрана были использованы следующие люминофоры – 3-(4-аминофенил)-1,5-дифенил-4,5-дигидропиразол (I), триафлавин (II):



Исходные гидрохлориды люминофоров (I) и (II) растворяли в метаноле, нагревали до полного растворения, после, для нейтрализации HCl, прибавляли аммиак. Продолжали нагрев в течении 15-20 мин. При охлаждении выпадал осадок свободного амина, который фильтровали, сушили и использовали для получения оснований Шиффа с окисленным декстраном. Для указанного взаимодействия декстран и гексанитратоцерата (IV) аммония растворяли в воде и добавляли HNO<sub>3</sub>. Реакционную смесь прогревали в течении 30 минут и добавляли раствор I (или II) в метаноле. Смесь кипятили в течении 3 часов. Полученный раствор выпаривали, полученное вещество пересаждали и исследовали. Предварительные исследования не дают уверенности в качестве продукта, поэтому завершение этих опытов оставили на будущее.

В ряде опытов (см. табл. 1) мы выяснили, что (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) может выступать не только окислителем углевода, но и инициатором полимеризации акриламида. При полимеризации в водной среде, где АА хорошо растворим, использование Ce<sup>4+</sup> приводит к быстрому превращению АА в ПАА практически с количественным выходом (оптимальные условия – опыты 3, 4 и 6, см. табл. 1).

Механизм иницирования не изучен, но, по всей видимости, в этом случае идет окисление винильного фрагмента АА, что и вызывает полимеризацию. Не исключается и влияние присутствующих в системе пероксидных соединений.

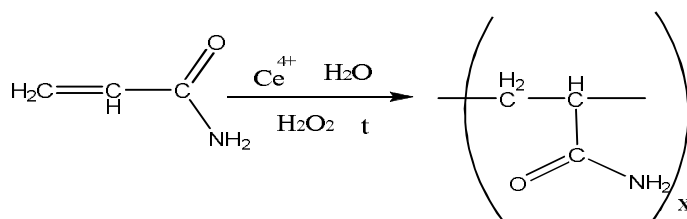
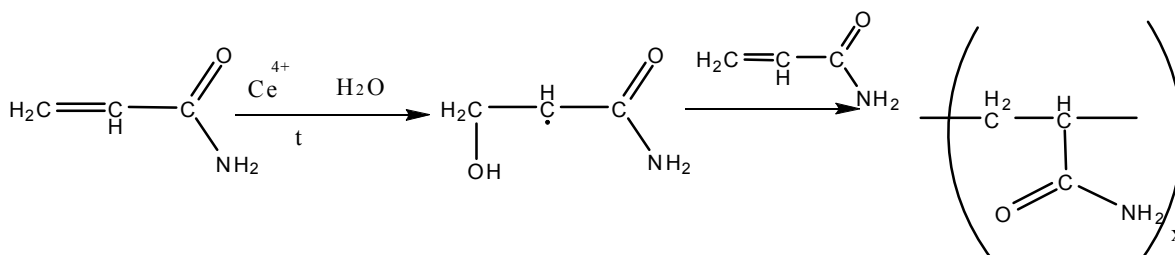


Таблица 1. Оптимизация условий получения ПАА и окисления декстрана

№ опыта	Растворитель, V, мл	АА, м, г	Д, м, г	Инициатор радикал. полимеризации, м, г	(Ce(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ), м, г	Время реакции, час	Завершение процесса (осаждение ацетоном), ПАА м, г
Оптимизация условий							
1	АП* (30)	0,3		ПБ(0,1)	—	2	0,2
2	H <sub>2</sub> O (50)	5		—	0,05	2,5	4
3	<b>H<sub>2</sub>O (30)</b>	<b>3</b>		—	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>2,9**</b>
4	<b>H<sub>2</sub>O (25)</b>	<b>1,5</b>		<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 мл)</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>1,4**</b>
5	H <sub>2</sub> O (25)	1,5		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 мл)	—	0,3	—
6	<b>H<sub>2</sub>O (30)</b>	<b>3</b>		—	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>	<b>3**</b>
7	H <sub>2</sub> O (30)	1		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,2	0,5	0,75
Синтез окисленного декстрана («диальдегиддекстран»)							
О-1	H <sub>2</sub> O (30)	—	1		0,2 + 1,2мл HNO <sub>3</sub>	1	Продукт глубокого окисления
О-2	H <sub>2</sub> O (30)	—	0,5	— +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 мл)	0,2 —	0,3 0,3	Продукт для прививки

\* АП – апротонный растворитель (ацетон, метилэтилкетон, нитрометан, диоксан и др.);

ПБ – пероксид бензоила;

\*\* Молекулярная масса (ММ), определенная методом осмометрии, для полимеров, полученных в лучших вариантах опытов: № 3 – 35000, № 4 – 31000 и № 6 – 39000. С целью определения степени полидисперсности образующихся полимеров ММ полимера из опыт № 4 была определена вискозиметрически – 55000. Величина степени полидисперсности (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) для полимера из указанного опыта (№ 4) – 1,4.

Для оптимизации процесса была проведена серия опытов (часть результатов представлена в табл. 1 и экспериментальной части). С целью уменьшения количества вводимого инициатора и

более эффективного его использования в ряде опытов мы дополнительно вводили нитратную кислоту, пероксид водорода.

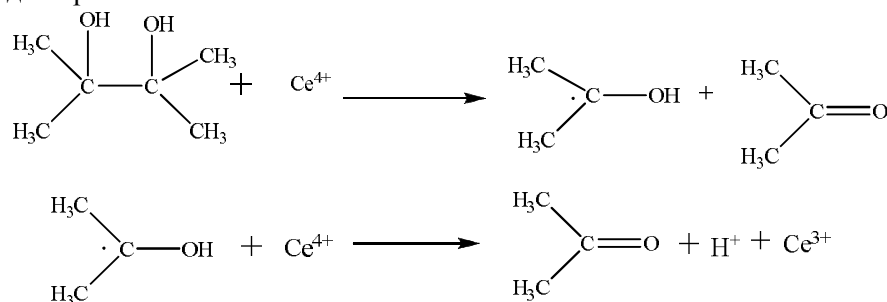
В присутствии пероксида водорода процесс образования инициирующих радикалов можно представить следующим уравнением:



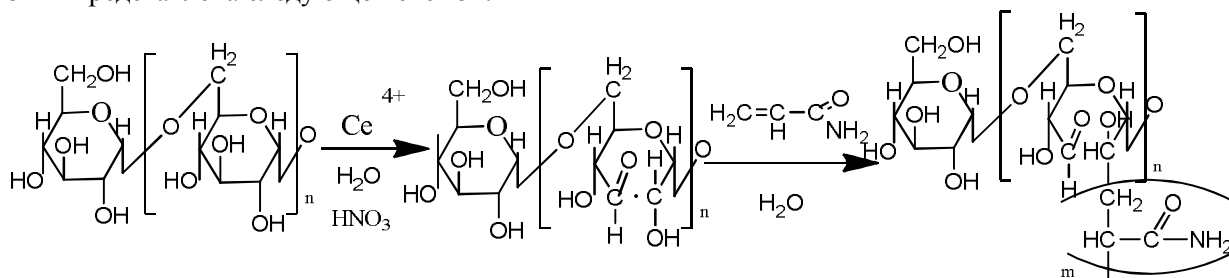
Однако, следует отметить, что в присутствии кислоты может происходить частичный гидролиз декстрана и, таким образом, будет протекать одновременно два процесса – в результате гидролиза полисахарида будет уменьшаться его остов (и молекулярная масса), а в результате прививки на остов ПАА молекулярная масса конечного сополимера должна расти.

В дальнейших разработках методик синтеза сополимера декстран-ПАА, было выяснено, что сополимеры, полученные методами 3 и 6 (см. экспериментальную часть), малорастворимы в воде, предположительно из-за жестких окислительных условий.

Механизм образования свободного радикала, установленного для диолов [7], вероятно, применим и для декстрана:



Общая реакция прививочной сополимеризации декстран-ПАА в нашем эксперименте может быть представлена следующей схемой:

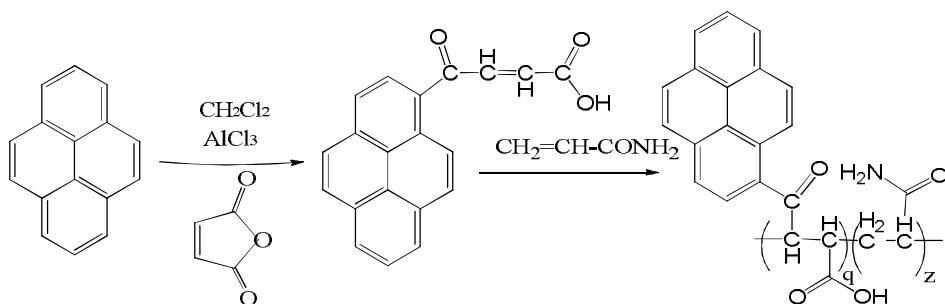


Подтверждением образования полученных сополимеров декстран-ПАА являются ИК-спектры (интенсивный пик в области  $1670 \text{ см}^{-1}$  соответствует  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  – группам, выше  $1700$  –  $-\text{CHO}$  – группе, в области  $\approx 3500 \text{ см}^{-1}$  интенсивный пик характеризует валентные колебания  $\text{OH}$ -групп и образование водородной связи). Сравнение результатов опытов № 1 – № 7 по оптимизации процесса получения сополимеров декстран-ПАА (Dextran-g-ПАА) показывает, что лучшими методами являются 7,8.

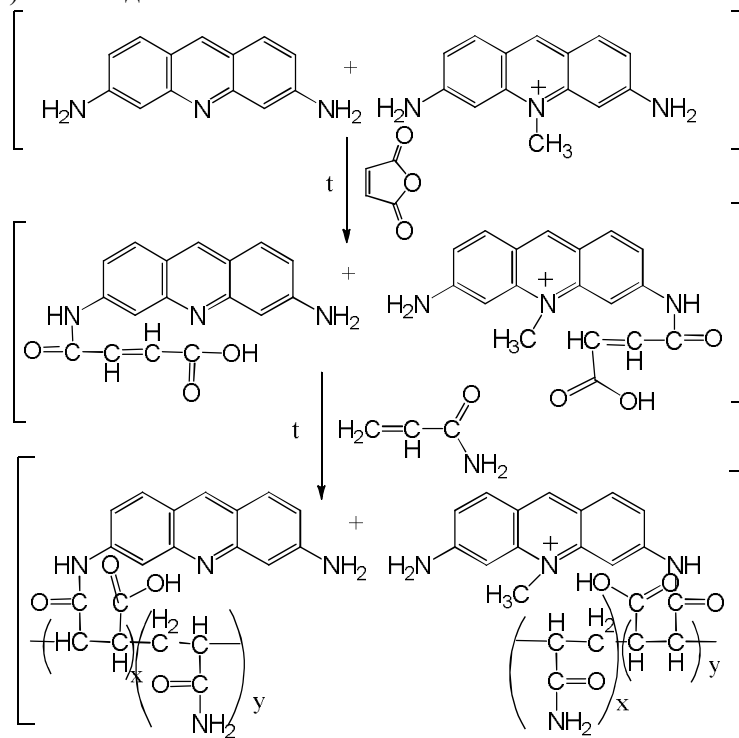
Для получения сополимеров АА и специально функционализированных люминофоров (4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты, смеси N-(6-аминокридинил-3)малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида и 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолина) были проведены процессы ацилирования пирена, триафлавина и аминокзамещенного ТФП.

Ацилирование пирена проводили малеиновым ангидридом в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии катализатора  $\text{AlCl}_3$ . Ацилирование триафлавина и аминокзамещенного ТФП малеиновым ангидридом проводили путем сплавления реагентов на песчаной бане. N-арилмалеамиды и (3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновая кислота были введены в сополимеризацию с АА, в соответствии с ниже представленными схемами реакций:

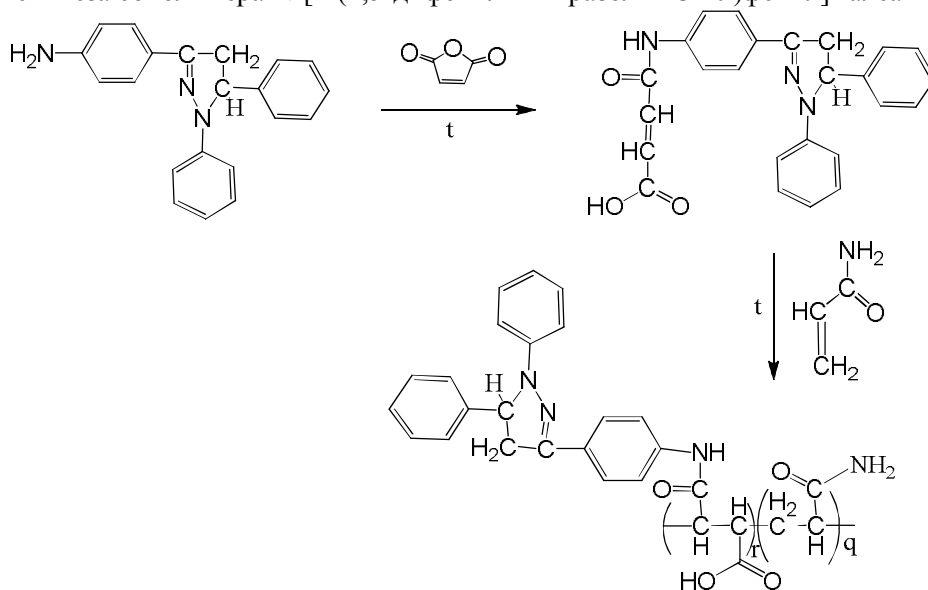
- стадии синтеза сополимера 4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты-ПАА



- стадии синтеза сополимера N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида с ПАА.



- стадии синтеза сополимера N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида-ПАА



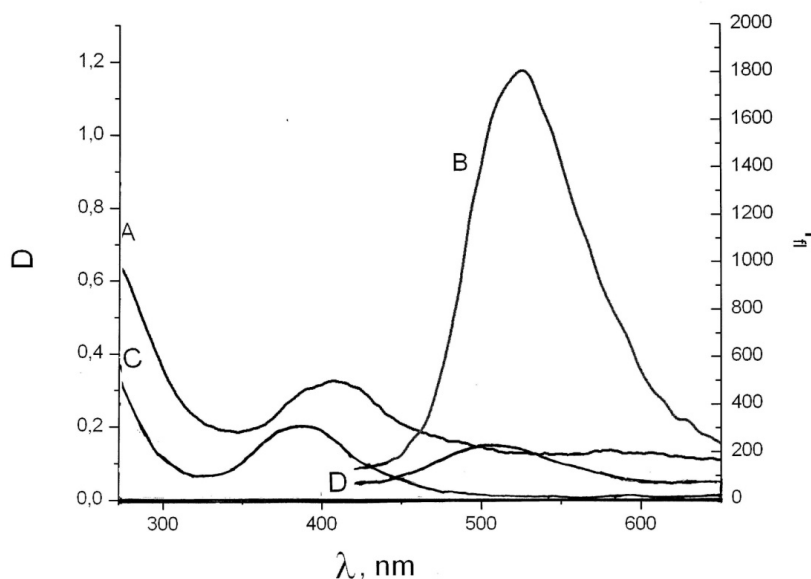
Полученные таким образом сополимеры АА и специально функционализированных люминофоров представляют собой твердые флуоресцирующие образцы, легко растворимы в воде. Со-

полимер смеси N-(6-амиоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)-малеамида с АА, а также сополимер N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида с АА мы получали ранее [1] в отличающихся от настоящих условиях, однако по данным спектральных исследований продукты почти идентичны.

Проведенные нами исследования (электронные спектры поглощения и флуоресценции, ИК-спектры) подтверждают образование указанных выше структур. На ИК-спектрах, мы наблюдали интенсивный пик в области  $1670\text{ см}^{-1}$ , который соответствует колебаниям  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  групп, и в области  $3200\text{-}3400\text{ см}^{-1}$  интенсивные пики, которые обусловлены валентными колебаниями  $\text{NH}_2$  и  $\text{NH}$  групп и образованием водородной связи). Данные по спектрам поглощения и флуоресценции наиболее эффективных флуоресцирующих сополимеров приведены в табл. 2., а на рис. 2 - спектры ПАА производных «трипафлавина».

**Таблица 2.** Спектральные характеристики мономеров и их сополимеров с АА

Сополимер	$\lambda_{\text{max}}$ , поглощения (нм)		$\lambda_{\text{max}}$ , флуоресценции (нм)	
	мономер	полимер	мономер	полимер
сополимер N-(6-амиоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)-малеамида с АА.	405	390	535	500
сополимер N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида с АА	380	380	525	495
сополимер 4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты с АА	345 390	340 390	480 510	500



**Рисунок 2.** **А** - Спектр поглощения смеси N-(6-амиоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)-малеамида; **В** - спектр флуоресценции смеси N-(6-амиоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)-малеамида; **С** - спектр поглощения сополимера N-(6-амиоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)-малеамида с АА; **Д** - спектр флуоресценции сополимера N-(6-амиоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)-малеамида с АА.

Использованный нами подход получения сополимеров путем сополимеризации специально функционализированных люминофоров с АА, полисахаридами и т.д., представляет практический интерес, особенно, в соответствии с литературными данными, для медико-биологических исследований. Получение таких же низкомолекулярных сополимеров ПАА (олигомеров) целесообразно для придания люминофорам водорастворимости. Кроме того, водорастворимые флуо-

ресцирующие сополимеры на основе ПАА можно использовать для контроля остаточных количеств ПАА в сточных водах.

### Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры поглощения синтезированных соединений (в таблетках КВг) измеряли на спектрометре Specord IR-75. Электронные спектры поглощения измеряли для водных растворов на спектрофотометре «Hitachi-3210», спектры флуоресценции – на спектрофотометре „Hitachi U-850”. (длина волны возбуждения выбиралась в максимуме полосы поглощения изучаемого соединения).

#### Оптимизация синтеза ПАА

**Метод 1.** В круглодонной колбе на 100 мл растворили акриламид (300 мг) в 30 мл апротонного растворителя и добавили инициатор реакции — перекись бензоила. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течении двух часов. Полученный полимер осаждали ацетоном и сушили на воздухе.

**Метод 2.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли АА (5 г) в 50 мл воды и добавляли  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (50 мг). Реакционную смесь нагревали и кипятили с обратным холодильником в течении 2 час. 30 мин. Полученный полимер охлаждали и осаждали ацетоном. Оставляли сушить на воздухе 5-7 дней. Выход = 4 г.

**Метод 3.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли АА (3 г) в 30 мл воды, реакционную смесь прогревали и кипятили с обратным холодильником в течении 30 мин. После добавили раствор  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (200 мг) и продолжали прогрев в течении 20 мин. Полученный полимер охлаждали и осаждали ацетоном. Оставляли сушить на воздухе 5-7 дней. Выход = 2,9 г.

**Метод 4.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли АА (1,5 г) в 25 мл воды, реакционную смесь прогревали и кипятили с обратным холодильником в течении 20 мин. Затем добавили раствор  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (200 мг) и 5 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Нагрев прекращали при просветлении окраски смеси. Полученный полимер осаждали ацетоном, сушу 5-6 дней. Выход = 1,4 г.

**Метод 5.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли АА (1,5 г) в 25 мл воды, реакционную смесь прогревали и кипятили с обратным холодильником в течении 20 мин. Затем добавили 5 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Полимер не осадился.

**Метод 6.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли АА (3 г) в 30 мл воды и добавили  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (200 мг) в холодный раствор. При постепенном нагреве с обратным холодильником наблюдали образование полимера. Смесь кипятили в течении 30 мин. Полученный полимер охлаждали и осаждали ацетоном. Продукт оставляли сушить на воздухе 5-7 дней. Выход = 3 г.

**Метод 7.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли АА (1 г) в 30 мл воды, реакционную смесь прогревали и кипятили с обратным холодильником в течении 30 мин. После добавили раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (200 мг) и продолжали прогрев в течении 20 мин. Полученный полимер охлаждали и осаждали ацетоном. Оставляли сушить на воздухе 5-7 дней. Выход = 0,75 г.

Сравнение опытов показывает, что лучшими методами являются 3, 4 и 6.

#### Синтез частично окисленного декстрана (модифицированного декстрана)

**Метод 1.** В круглодонной колбе растворяли декстран (1г) и  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (200 мг) в 30 мл воды, добавляли  $\text{HNO}_3$  (1,2 мл). Реакционную смесь нагревали в течении 1 часа, охлаждали, сушили в сушильном шкафу и использовали для дальнейшего исследования.

**Метод 2.** В круглодонной колбе растворяли декстран (0,5 г) и  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (200 мг) в 30 мл воды. Реакционную смесь нагревали в течении 20 мин., добавили 5 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ , продолжали нагрев до перехода окраски в бледно-желтую. Оставляли для получения полимера с АА.

#### Синтез азометина диальдегиддекстрана с 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолином

В круглодонной колбе на 50 мл растворяли декстран (310 мг) и  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (100 мг) в 10 мл воды и добавляли  $\text{HNO}_3$  (1 мл). Реакционную смесь прогревали в течении 30 минут и добавляли 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолин (50 мг), растворенный при нагревании в



10 мл метанола. Смесь нагревали и кипятили в течении 3 часов. Полученный раствор выпаривали, полученное вещество переосаждали и оставляли для дальнейших исследований.

**Синтез N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида**

В колбе сплавляли 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолин ( 1 г) и малеиновый ангидрид (2 г) на песчаной бане. Полученный сплав растворяли в воде, избыток малеинового ангидрида гидролизровался, нерастворившийся осадок отфильтровали и перекристализовали, для чего осадок растворяли при нагревании в нитрометане, выпавшее вещество фильтровали, сушили. Использовали для получения сополимера с ПАА, декстраном.

**Синтез смеси N-(6-аминоакридинил-3)малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида.**

В колбе сплавляли трипафлавин ( 150 мг) и малеиновый ангидрид (500 мг) на песчаной бане. Полученный сплав растворяли в воде, избыток малеинового ангидрида гидролизровался, нерастворившийся осадок отфильтровали и перекристализовали – осадок растворяли в нитрометане, выпавшее вещество фильтровали, сушили. Использовали для получения сополимера с ПАА, декстраном.

**Синтез 4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты.**

Растворы пирена (500 мг) в 50 мл хлористого метилена ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и малеинового ангидрида в 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  смешивали, при перемешивании порционно добавляли катализатор  $\text{AlCl}_3$  (500 мг). Раствор постепенно изменял окраску в темно-зеленую. Смесь выдерживали при комнатной температуре и 12 часов, добавляли лёд-воду, образовавшиеся две фазы (водную и органическую) разделяли. Полученные растворы выпаривали, продукт экстрагировали хлористым метиленом.

**Методики синтеза сополимера N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида-ПАА**

*Метод 1.* В круглодонной колбе на 100 мл растворяли N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида (500 мг) в диоксане (20 мл) при нагревании, добавляли раствор АА (500 мг) в диоксане и ДАК (50 мг). Реакционную смесь нагревали и кипятили, спустя 20-25 мин. наблюдали образование полимера (белый творожный осадок), продолжали кипение на песчаной бане. Смесь охлаждали, осаждали ацетоном. Выход = 0,450 г.

*Метод 2.* В круглодонной колбе на 100 мл растворяли N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида (500 мг) в 20 мл воды, добавляли раствор АА (500 мг) в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и раствор ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (200 мг). Реакционную смесь кипятили на протяжении 3 часов. Выход = 0, 820г.

*Метод 3.* В круглодонной колбе на 100 мл растворяли 1.8 г акриламида и 0.2 г N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида в 30 мл этилацетата. После полного растворения добавляли 0.05 г динитрила азодиизомаэляной кислоты. Реакционную смесь нагревали в течение часа до интенсивного выпадения осадка. Полученный осадок фильтровали на стеклянном фильтре, промывали этилацетатом, сушили в темном месте. Выход = 1 г.  $M_n = 105000$ .

**Методики синтеза сополимера N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида-ПАА**

*Метод 1.* В круглодонной колбе на 100 мл растворяли смесь N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида (500 мг) в 20 мл воды при нагревании (в холодной воде не растворяется), добавляли раствор АА (500 мг) в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (50 мг). Реакционную смесь кипятили на протяжении 3 часов. Охлаждали, осаждали. Осадка мало.

*Метод 2.* В круглодонной колбе на 100 мл растворяли смесь N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида (500 мг) в диоксане (20 мл) при нагревании, добавляли раствор АА (500 мг) в диоксане и ДАК (50 мг). Реакционную смесь нагревали и кипятили, спустя 10-15 мин. наблюдали образование полимера, продолжали кипение на песчаной бане. Смесь охлаждали, осаждали ацетоном. Выход = 0,380 г.

**Метод 3.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли смесь N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида (500 мг) в 20 мл воды при нагревании (в холодной воде не растворяется), добавляли раствор АА (500 мг) в 10 мл H<sub>2</sub>O и (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (200 мг). Реакционную смесь кипятили на протяжении 3 часов. Охлаждали, осаждали. Выход = 0,760г.

#### **Синтез сополимера 4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты-ПАА**

В круглодонной колбе на 100 мл растворяли 4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновую кислоту (50 мг) в диоксане (20 мл) при нагревании, добавляли раствор АА (500 мг) в диоксане и ДАК (50 мг). Реакционную смесь нагревали и кипятили, спустя 20-25 мин. наблюдали образование полимера, продолжали кипение на песчаной бане 3 часа. Смесь охлаждали, осаждали ацетоном.

#### **Оптимизация синтеза декстран-ПАА (Dextran-g-ПАА)**

**Метод 1.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (310 мг) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (100 мг) в 10 мл воды и добавляли HNO<sub>3</sub> (1 мл). Реакционную смесь прогревали в течении 30 минут и, не выключая нагрев, добавляли АА (300 мг), растворенный в 5 мл метилэтилкетоне, и перекись бензоила (50мг). Смесь кипятили в течении 2 часов, охлаждали, сополимер выделяли, сушили.

**Метод 2.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (310 мг) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (100 мг) в 10 мл воды и добавляли HNO<sub>3</sub> (1 мл). Реакционную смесь прогревали в течении 30 минут, добавляли HCHO (3 мл) и продолжали кипячение. Через 20 минут после добавления формалина, не выключая горелку, добавляли АА (300 мг), растворенный в метилэтилкетоне (10 мл), и инициатор полимеризации ДАК (50 мг). Смесь кипятили в течении 3 часов, охлаждали, образовавшийся сополимер осаждали.

**Метод 3.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (310 мг) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (100 мг) в 10 мл воды и добавляли HNO<sub>3</sub> (1 мл). Реакционную смесь прогревали в течении 30 минут, смесь нейтрализовали 10% раствором KOH. Для нейтрализации 8 мл раствора KOH, выпал осадок предположительно Ce<sup>3+</sup>, который отфильтровали. Полученный раствор прогревали в течении 40 минут и добавляли АА (300 мг), растворенный в метилэтилкетоне (10 мл), а через 20 мин. - ДАК (50 мг) в 4 мл метилэтилкетоне. Смесь нагревали в течении 2 часов и осаждали изопропанолом труднорастворимый в воде полимер.

**Метод 4.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (310 мг) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (100 мг) в 10 мл воды и добавляли HNO<sub>3</sub> (1 мл). Реакционную смесь прогревали в течении 30 минут, смесь нейтрализовали 10% раствором KOH. Для нейтрализации 8 мл раствора KOH, выпал осадок предположительно Ce<sup>3+</sup>, который отфильтровали. Полученный раствор прогревали в течении 40 минут и добавляли АА (300 мг), растворенный в диоксане (30 мл), а через 20 мин. - ДАК (50 мг) в диоксане (10 мл). Смесь нагревали в течении 2 часов, сополимер выделяли осаждением.

**Метод 5.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (1г) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (200 мг) в 40 мл воды. Реакционную смесь нагревали и кипятили в течении часа, после добавляли АА (5 г) растворенный в 15 мл воды. Продолжали нагрев и кипячение в течении 2 часов. Полученный продукт охлаждали и осаждали ацетоном. Оставляли сушить на воздухе 5-7 дней.

**Метод 6.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (1 г) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (200 мг) в 25 мл воды и добавляли HNO<sub>3</sub> (1,2 мл). Реакционную смесь нагревали и кипятили в течении 40 минут, до прекращения реакции окисления. В горячий раствор добавляли АА (3 г), растворенного в 15 мл воды, и продолжали нагрев в течении 2 часов. Охлаждали и осаждали ацетоном трудно растворимый в воде полимер. Выход = 3,2 г.

**Метод 7.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (500 мг) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (130 мг) в 25 мл воды и добавляли H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 мл) 10%. Раствор стал темно-оранжевого цвета. Реакционную смесь нагревали и кипятили в течении 30 минут, до прекращения реакции окисления. К смеси добавляли АА (1,5 г) в 20 мл H<sub>2</sub>O. Продолжали нагрев в течении 3 часов. Охлаждали, осаждали ацетоном легко растворимый в воде сополимер. Выход = 1,9 г (M<sub>n</sub> = 290000).

**Метод 8.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (500 мг) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (130 мг) в 25 мл воды и добавляли H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 мл) 10%. Раствор стал темно-оранжевого цвета. Реакционную смесь нагревали и кипятили в течении 30 минут, до прекращения реакции окисле-

ния. К смеси добавляли АА (1,5 г) в 20 мл H<sub>2</sub>O. Раствор кипятили, после перехода окраски, прикапывали H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (в 3-4 приема). Полученную смесь охлаждали, осаждали ацетоном легко растворимый в воде сополимер. Сушили на воздухе. Выход = 1,9 г ( $M_n = 290000$ ).

Лучшие методы получения сополимеров декстран-ПАА (Dextran-g-ПАА) – № 6 – № 8.

### Выводы

Разработаны новые условия получения ПАА и водорастворимых сополимеров АА. Исследованные новые подходы для иницирования реакций полимеризации и прививки (путем использования окислительно-восстановительных систем, в которых окислителем являлся Ce<sup>4+</sup>) позволяют проводить прививку ПАА цепей на полисахариды.

Сополимеры, содержащие привитые цепи ПАА на полисахаридах, а также сополимеры АА и специально функционализированных люминофоров (4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты, N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида, а также смеси N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида), – водорастворимые сополимеры.

Использованный нами подход получения сополимеров – прививка флуоресцирующих веществ на готовые полимерные цепи или сополимеризация специально функционализированных люминофоров с АА, полисахаридами и т.д. представляет практический интерес.

Изучены ИК-спектры, электронные спектры поглощения и флуоресценции исследованных мономеров и сополимеров. Спектральные данные согласуются с предполагаемым строением продуктов. Полученные сополимеры АА и (3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты, АА и N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида, а также АА и смеси N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида интенсивно флуоресцируют в области 400-600 нм, что обуславливает возможность их практического использования.

### Литература

1. 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.
2. 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.
3. Абрамова Л.И. Полиакриламид // Л.И. Абрамова, Э.П. Байбурдов – М.: Химия, 1992. – 192с.
4. Николаев А.Ф. Водорастворимые полимеры // А.Ф. Николаев - : Л.: Химия, 1979. – 144с.
5. Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // В.Ф. Куренков // Соросовский образовательный журнал. – 1997. - №5, С 48-53.
6. Вирник А.Д. Декстран и его производные // А.Д. Вирник, К.П. Хомяков, И.Ф. Скокова. // Журнал «Успехи химии» вып.7. – 1975, С 1280 – 1301.
7. Graft Polymerization Kinetics of Acrylamide Initiated by Ceric Nitrate – Dextran Redox Systems // R. H. Wallace, D. G. Jonyg. // J. Polimer Sci. – 1966, A—I. Vol. 4 P. 1129 – 1190.
8. 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.
9. Light scattering and viscometry study of star – like Dextran – graft – Polyacrylamide // Kutsevol N., Bezuglyi M., Melnyk N. // Chemistry & Chemical Technology. – 2009. – Vol 3, No 4. – P. 263 – 268.
10. Патент 2426545 РФ. Способы получения флуоресцентных производных декстранов. // Шкурупий В.А., Лузгина Н.Г., Троицкий А.В., Гуляева Е.П. // заяв. 2010116514/15, 26.04.2010.
11. 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.

## References

1. Shkumat A.P. Poisk novykh ljuminoforov s zadannymi fiziko-khimicheskimi svojjstvami. VIII. Vodorastvorimye sopolimery akrilamida i N-zameshennykh amidov maleinovojj kisloty //Vistnik KHarkivs'kogo nacional'nogo universitetu. 2011. № 976. KHimija. Vip. 20(43). - s. 74-83.
2. 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.
3. Abramova L.I. Poliakrilamid // L.I. Abramova, E`P. Bayburdov - M.: Himiya, 1992. - 192s.
4. Nikolaev A.F. Vodorastvorimy'e polimery' // A.F. Nikolaev - : L.: Himiya, 1979. - 144s.
5. Kurenkov V.F. Vodorastvorimy'e polimery' akrilamida // V.F. Kurenkov // Sorosovskiy obrazovatel'ny'y jurnal. - 1997. - №5, S 48-53.
6. Virnik A.D. Dekstran i ego proizvodny'e // A.D. Virnik, K.P. Homjakov, I.F. Skokova. // Jurnal «Uspehi himii» vy'p.7. - 1975, S 1280 - 1301.
7. Graft Polymerization Kinetics of Acrylamide Initiated by Ceric Nitrate – Dextran Redox Systems // R. H. Wallace, D. G. Jonyg. // J. Polimer Sci. – 1966, A—I. Vol. 4 P. 1129 – 1190.
8. 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.
9. Light scattering and viscometry study of star – like Dextran – graft – Polyacrylamide // Kutsevol N., Bezuglyi M., Melnyk N. // Chemistry & Chemical Technology. – 2009. – Vol 3, No 4. – P. 263 – 268.
10. Patent 2426545 RF. Sposoby' polucheniya fluorescentny'h proizvodny'h dekstranov. // SHkurupiy V.A., Luzgina N.G., Troickiy A.V., Gulyaeva E.P. // zayav. 2010116514/15, 26.04.2010
11. 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.

*Поступила в редакцию 18 августа 2014 г.*

А. П. Шкумат, Ю.Ю. Пустоварова. Пошук нових люмінофорів із заданими фізико-хімічними і хімічними властивостями. XI. Нові синтети кополімерів на основі поліакриламід.

Досліджені нові підходи для ініціювання реакції полімеризації акриламід (AA) – використанням  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ . Синтезовані та дослідженні кополімери декстран-ПАА, декстран-люмінофор, ПАА-люмінофор. Вивчені ІЧ-спектри, спектри люмінесценції і поглинання.

**Ключові слова:** синтез, ПАА, люмінофори, УФ-, ІЧ-спектри, спектри флуоресценції і поглинання.

A. P. Shkumat, Y. Y. Pustovarova. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. XI. New syntheses of copolymers on the basis of polyacrylamide.

New approaches for the initiation of polymerization of acrylamide (AA) with the uses of  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$  have been suggested. A number of copolymers, dextran-PAA, dextran-luminophores, PAA-luminophores etc., have been synthesized and examined. IR spectra, spectra of absorption and of luminescence have been registered.

**Key words:** synthesis, PAA, luminophores, UV-, IR- spectrums, spectrums of absorption and fluorescence.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).