

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).

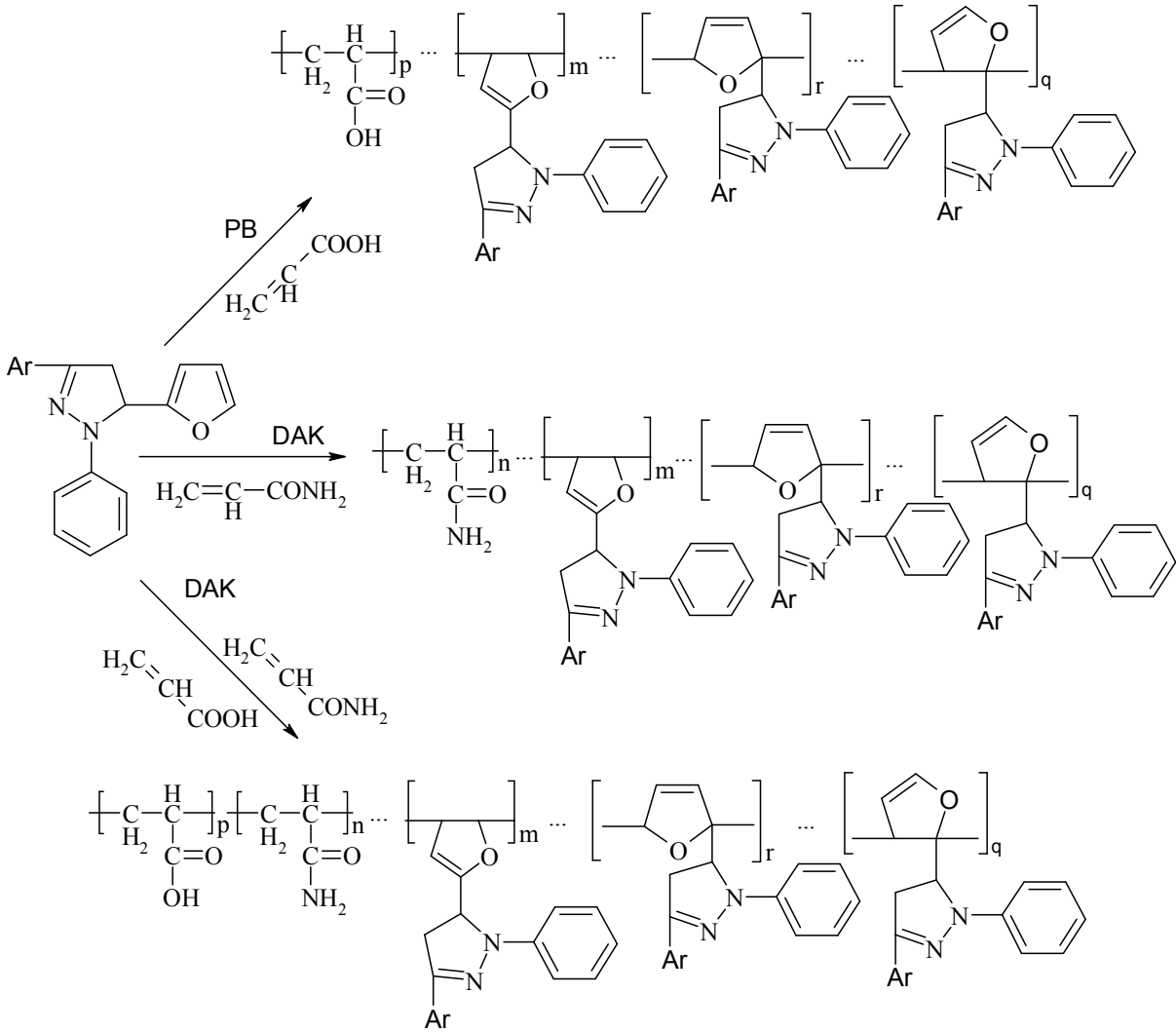


Схема 1. Схема синтеза сополимеров ПАА – ФМ, ПАК – ФМ і ПАА-ПАК-ФМ

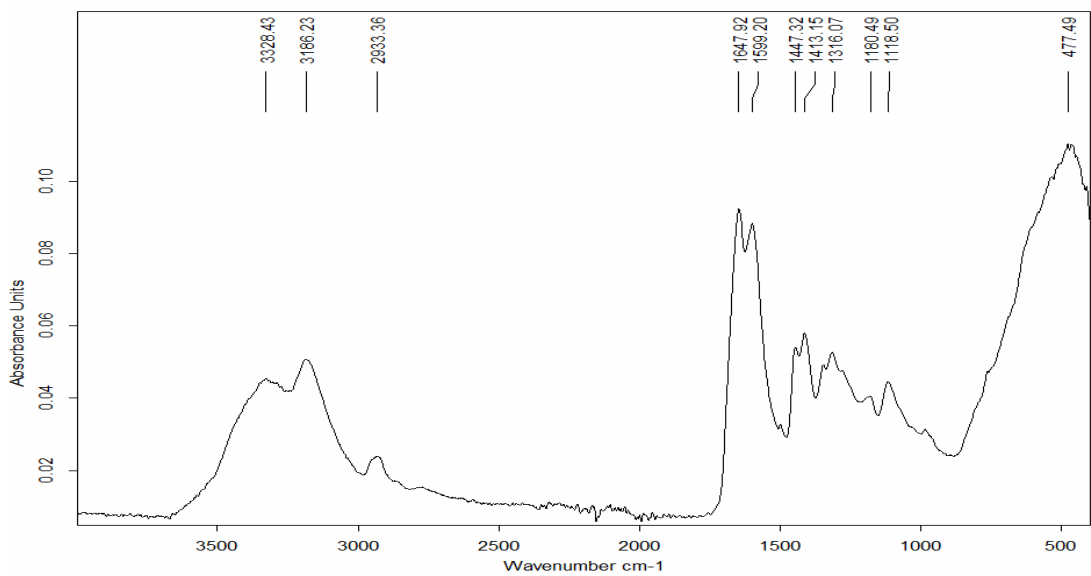
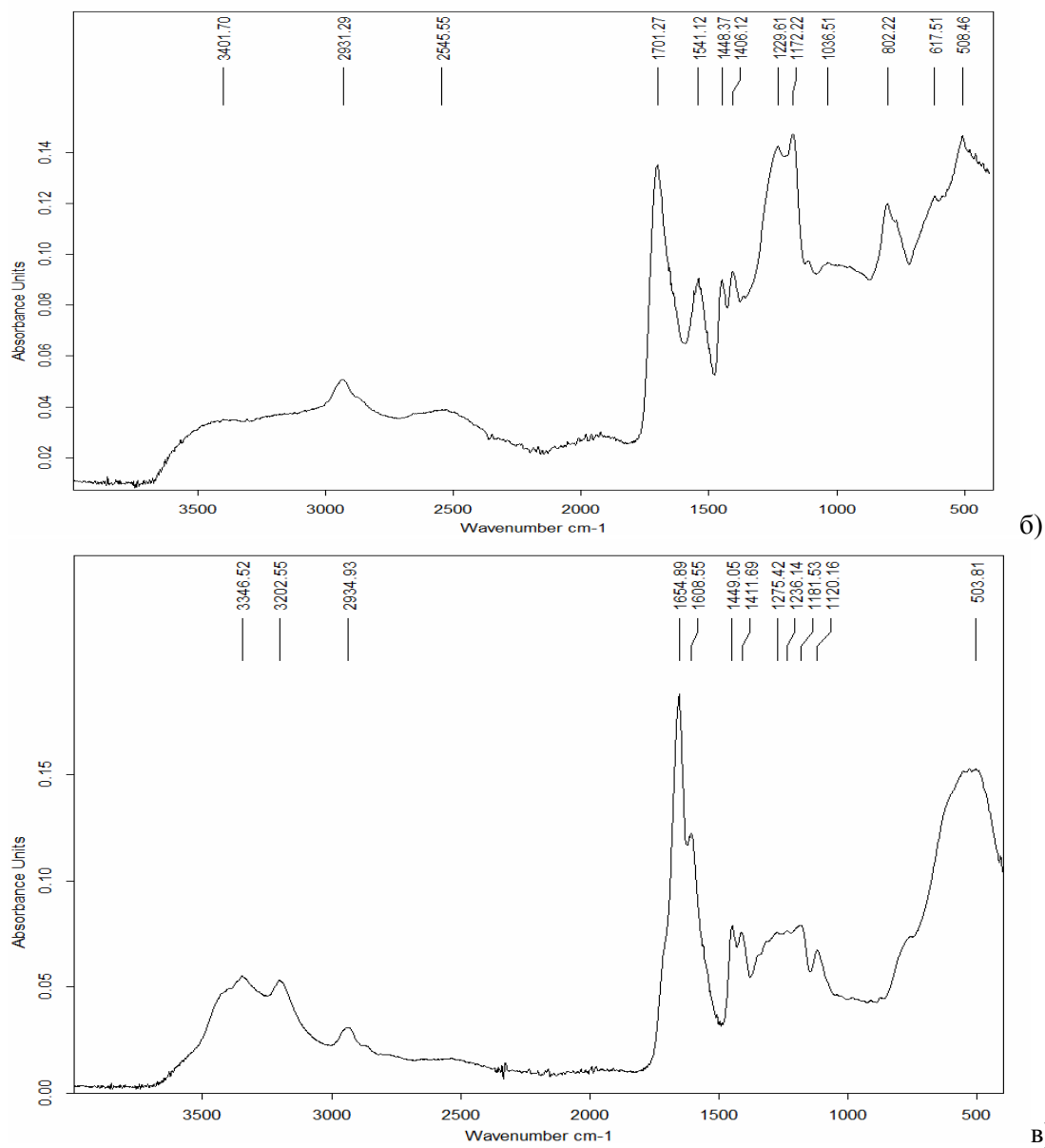


Рисунок 1. ИК-спектры сополимеров 3-(4-бифенилил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолина с АА (а), АК (б) и АА-АК (в) для сравнения.



Продолжение рисунка 1.

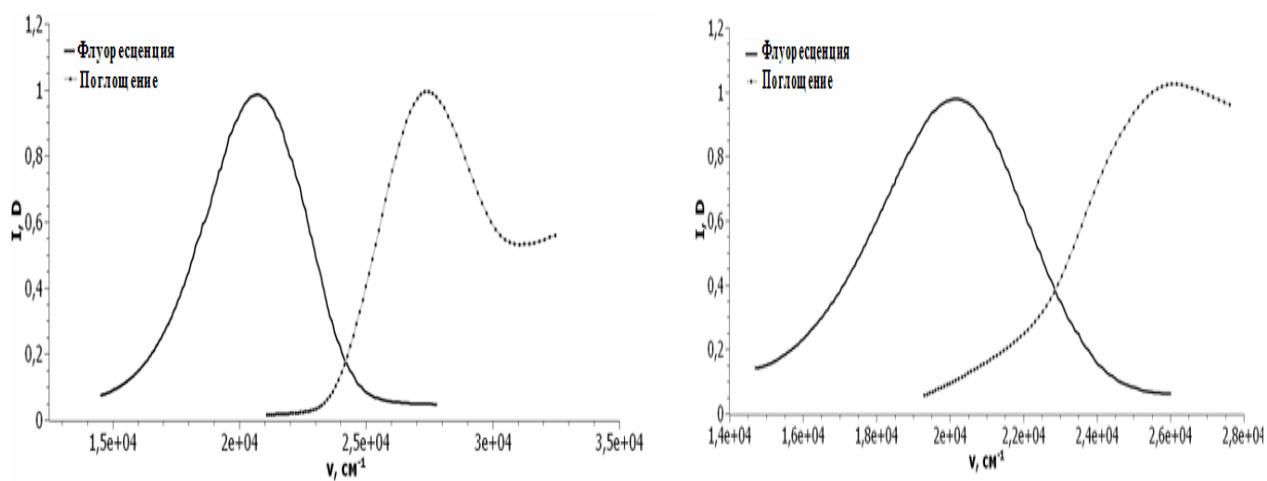


Рисунок 2. Спектры поглощения и флуоресценции 3-(4-хлорфенил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолина (а) и сополимера АА – 3-(4-хлорфенил)-1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолина (б)

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 λ_{\max} , нм (ν , см^{-1})	Максимум полосы флуоресценции λ_{\max} , нм (ν , см^{-1})	Стоксово смещение $\Delta\nu$, см^{-1}	Выход η , %
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 см^{-1} отвечает – CONH_2 , – COOH , CH_3CO – группам, в области ≈ 2500 - 3600 см^{-1} интенсивные структурированные полосы поглощения обусловлены валентными колебаниями – CH <, – CH_2 – групп полимерной цепи, CH – групп ароматических систем, свободных гидроксильных, карбоксильных и аминогрупп и множеством образованных водородных связей разных типов. В ИК-спектрах также проявляются деформационные колебания – CH <, – CH_2 – групп (1440 - 1455 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 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 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 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 азобисизомаляной 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 vinilogov. - 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.