

В. Р. Ахметова (д.х.н., проф., зав.лаб.), Е. Б. Рахимова (к.х.н., с.н.с.)

ЦИКЛОТИОМЕТИЛИРОВАНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА С ПОМОЩЬЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА И СЕРОВОДОРОДА

Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория гетероатомных соединений
450075, г. Уфа, пр. Октября 141; e-mail: vnirara@mail.ru

V. R. Akhmetova, E. B. Rakhimova

CYCLOTHIOMETHYLATION OF POLYACRYLAMIDE WITH FORMALDEHYDE AND HYDROGEN SULFIDE

Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UfRC of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: vnirara@mail.ru

Реакцией мультикомпонентной циклоконденсации полиакриламида с формальдегидом и сероводородом разработан способ получения модифицированного полиакриламида, содержащего в полимерной цепи один либо два типа гетероциклических фрагментов – дитиазинановый и дитиadiaзациклододекандионовый. Отнесение сигналов в спектрах полученных продуктов проведено на основании гомо-(COSY) и гетероядерных (HSQC, HMBC) экспериментов ЯМР.

Ключевые слова: полиакриламид; сероводород; формальдегид; циклотииометилирование; N,S-гетероциклы.

A method for producing of modified polyacrylamide containing one or two types of heterocyclic fragments in the polymer chain – dithiazinane and dithiadiazacyclododecanedione has been developed by the reaction of multicomponent cyclocondensation of polyacrylamide with formaldehyde and hydrogen sulfide. The assignment of the signals in the spectra of the obtained products was carried out based on two-dimensional homo-(COSY) and heteronuclear (HSQC, HMBC) NMR experiments.

Key words: cyclothiomethylation; formaldehyde; hydrogen sulfide; N,S-heterocycles; polyacrylamide.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН по теме «Мультикомпонентные каталитические реакции в синтезе циклических и ациклических гетероатомных соединений» (FMRS-2022-0079).

The work was carried out in accordance with the research plans of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UfRC RAS on the topic «Multicomponent catalytic reactions in the synthesis of cyclic and acyclic heteroatomic compounds» (FMRS-2022-0079).

Уникальные свойства водорастворимых аминосодержащих полимеров способствуют широкому внедрению препаратов и материалов на их основе в промышленность, медицинскую практику и сельское хозяйство. Весомым преимуществом аминосодержащих полимеров как реагентов является их полная безвредность для окружающей среды. Полиакриламид находит применение ¹ как хороший и недорогой коагулянт и флокулянт для очистки питьевой воды и технологических сточных вод. Его адсорбционные свойства ^{2,3} используются для выведения из природного кругооборота рассеянных тяжелых металлов и радионукли-

дов при очистке почвы. Полиакриламид используется в нефтяной промышленности для заводнения пластов и как регулятор водоотдачи в буровых растворах при нефтедобыче. Полиакриламидный гель ⁴ также применяют в травматологии и косметологии.

Водорастворимый полиакриламид является удобной матрицей для модификации свободных NH₂-групп в условиях реакции циклотииометилирования под действием двухкомпонентной системы CH₂O–H₂S ⁵.

В настоящей работе изучено взаимодействие полиакриламида с формальдегидом и сероводородом с целью создания новых полимерных матери-

Дата поступления 05.07.24

алов, содержащих в макроцепи тиаазагетероциклические системы, перспективных в качестве сорбентов ионов металлов, а также фунгицидов для защиты сельскохозяйственных растений.

Материалы и методы исследования

Одномерные спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , а также двумерные гомо-(COSY) и гетероядерные (HSQC, HMBC) спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 (400.13 МГц для ядер ^1H , 100.62 МГц для ядер ^{13}C) в $\text{DMSO}-d_6$ по стандартным методикам фирмы Bruker, внутренний стандарт ТМС. ИК-спектры зарегистрированы на ИК Фурье спектрометре Vertex 70 V фирмы Bruker в суспензии в вазелиновом масле.

Водорастворимый полиакриламид **1** был получен путем щелочного гидролиза полиакрилонитрильного (ПАН) волокна.

Методика циклотиометилирования водного раствора полиакриламида с помощью формальдегида и сероводорода. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и барботером, загружали 0.015 моль 37%-ного формалина. В течение 30 мин при комнатной температуре барботировали сероводород (получен из расчетного количества Na_2S и HCl) с образованием смеси $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ в соотношении 3:2. Затем к реакционной массе прибавляли по каплям 0.005 моль полиакриламида **1** (0.35 г), растворенного в 40 мл воды. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Модифицированный полиакриламид осаждали 70%-ным этанолом в соотношении по объему 1:3, добавляя по каплям концентрированный раствор NaCl . Осажденный полимер центрифугировали и трехкратно промывали 70%-ным спиртом. Полученный осадок сушили на воздухе в течение 48 ч. Сухой продукт растирали, промывали хлороформом, фильтровали и сушили. В результате получили 0.7 г серосодержащего производного полиакриламида **2**.

Модифицированный S-содержащий полиакриламид 2. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 720, 920, 1050, 1460, 1620, 1647, 2900, 3400. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, м.д., δ): 0.82 уш.с (CH_2), 1.22 уш.с (CH), 3.77 уш.с (SCH_2S), 4.15 уш.с (SCH_2S), 4.19 уш.с (SCH_2N), 4.54 уш.с (SCH_2N), 5.85 уш.с (NH). Спектр ЯМР ^{13}C , м.д., δ : 32.5 (SCH_2S), 33.5 (SCH_2S), 36.3 (CH_2), 43.5 (CH), 52.0 (SCH_2N), 56.5 (SCH_2N), 178.2 (CO).

Методика циклотиометилирования водного раствора полиакриламида с помощью формальдегида и сероводорода в присутствии BuONa . В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и барботером, загружали 0.015 моль 37%-ного формалина. В течение 30 мин при комнатной температуре барбо-

тировали сероводород (получен из расчетного количества Na_2S и HCl), с образованием смеси $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ в соотношении 3:2. Затем к реакционной массе прибавляли по каплям 0.005 моль полиакриламида (**1**) (0.35 г), растворенного в 20 мл воды с добавлением 0.01 моль BuONa в 10 мл $n\text{-BuOH}$. Смесь перемешивали при 40 °С в течение 24 ч. Реакционную массу нейтрализовали разбавленным раствором HCl до $\text{pH}=7$. Модифицированный полиакриламид осаждали 70%-ным этанолом в соотношении по объему 1:3, добавляя по каплям концентрированный раствор NaCl . Осажденный полимер центрифугировали и трехкратно промывали 70%-ным спиртом. Полученный осадок сушили на воздухе в течение 48 ч. Сухой продукт растирали в ступке, промывали хлороформом, фильтровали и сушили. В результате получили 0.6 г серосодержащего производного полиакриламида **3**.

Модифицированный S-содержащий полиакриламид 3. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 750, 930, 1060, 1460, 1620, 1645, 2900, 3400. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, м.д., δ): 0.82 уш.с (CH_2), 1.22 уш.с (CH), 3.77 уш.с (SCH_2S), 4.19 уш.с (SCH_2N), 5.80 уш.с (NH). Спектр ЯМР ^{13}C , м.д., δ : 32.5 (SCH_2S), 36.3 (CH_2), 43.5 (CH), 52.0 (SCH_2N), 178.3 (CO).

Результаты и их обсуждение

Известно ⁶, что аминометилирование водного раствора полиакриламида формальдегидом и диметиламином приводит к образованию N-[(диметиламино)метил]полиакриламида как основания Манниха. Позже ⁷ было изучено тиометилирование акриламида, приводящее к разным типам N,S-содержащих гетеро(макро)циклов. Нас интересовала возможность модификации первичных аминогрупп полиакриламида в условиях трехкомпонентной конденсации с формальдегидом и сероводородом.

Циклотиометилирование полиакриламида **1** с формальдегидом и сероводородом (схема 1) в мольном соотношении 1:3:2 в водной среде при 20 °С привело к получению модифицированного полимера **2**, содержащего в своей каркасной структуре два типа гетероциклических фрагментов, а именно, дитиазинановый и дитиадиазациклододекандионовый.

В ИК-спектре модифицированного полимера **2** присутствует характерная полоса при 720 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям C-S связи. Предложенные типы гетероциклических фрагментов хорошо согласуются с данными спектров гетероядерной корреляции ЯМР. Так, согласно спектру HSQC, углеродный атом при 56.5 м.д., расположенный между атомами азота и серы, имеет кросс-

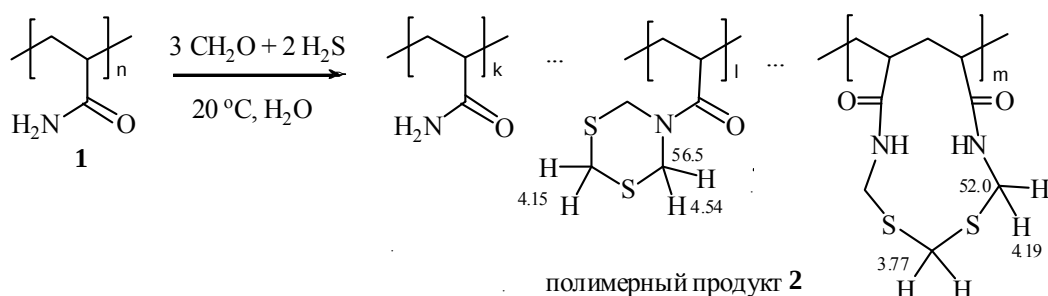


Схема 1

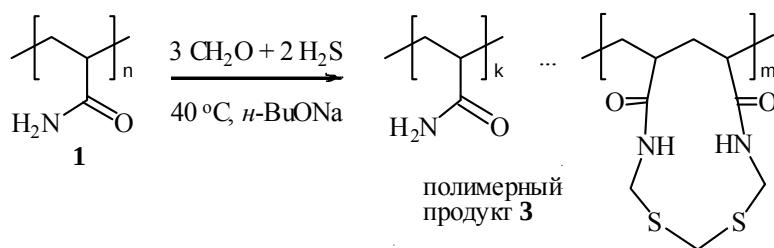


Схема 2

пик с протонами, которые резонируют в области 4.54 м.д. В НМВС спектре углеродный атом при 56.5 м.д. имеет дальнейшее взаимодействие с протонами при 4.15 м.д., относящимися к метиленовой группе, расположенной между двумя атомами серы. Данная С–Н корреляция соответствует дитиазинановому циклу. В HSQC спектре для углеродного атома при 52.0 м.д., расположенного между атомами азота и серы, присутствует кросс-пик с протонами, резонирующими в области 4.19 м.д. В НМВС спектре для данного углеродного атома наблюдается взаимодействие с метиленовыми протонами при 3.77 м.д., расположенными между двумя атомами серы. Указанная С–Н корреляция отвечает дитиадизаациклододекандиону. Образование разных типов гетероциклических фрагментов на одном полимерном каркасе можно объяснить структурой исходного материала. Поскольку полимер является атактическим, в случае *цис*-расположения аминогрупп образуется дитиадизаацикланы, а в случае *транс*-расположения – дитиазинаны. Следует отметить, что конверсия исходного полиакриламида в условиях данной реакции невысока (~30%). Соотношение дитиазинановых и дитиадизаациклододекандионовых фрагментов составляет ~1 : 1, о чем судили по интенсивности сигналов атома водорода метиленовых групп в макроцепи при δ 0.82 м.д. и в циклах между атомами серы при δ 4.15 и δ 3.77 м.д. Наряду с целевым

продуктом **2** вследствие межмолекулярной конденсации формальдегида и сероводорода происходит образование О,S-содержащего низкомолекулярного побочного продукта, который удаляется при растворении и перемешивании в хлороформе.

Циклотиометилирование полиакриламида **1** формальдегидом и сероводородом в мольном соотношении исходных реагентов 1:3:2 при 40 °С в среде промотера *n*-BuONa (схема 2) проходит с 50%-ной конверсией и приводит к полимерному продукту **3**, структура которого согласуется с данными спектров гетероядерной корреляции ЯМР. Вероятно, действие бутилата натрия заключается в упорядочивании первичных аминогрупп в исходном полиакриламиде, приводя к селективному образованию одного типа гетероциклического фрагмента на полимерном каркасе.

Таким образом, циклотиометилирование полиакриламида под действием двухкомпонентной системы $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ позволяет получить модифицированный полимер, содержащий в макроцепи гетероциклические фрагменты. Промотирование мультикомпонентной реакции с помощью *n*-BuONa способствует повышению ее селективности с образованием циклотиометилированного полиакриламида **3** с ~50%-ным содержанием в макроцепи дитиадизаациклододекандионовых циклов.

Литература

1. Herth G., Schornick G., Buchholz F.L. Polyacrylamides and Poly(Acrylic Acids) / In book: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.– 2015.– Pp.1-16.
2. Patent DE2903267A1. Method for the production of acrylic polymers with high water source capability and the use thereof / Buchberger G., Holst A., Perplies E. // 1980.
3. Patent US4442173A. Novel water-absorbing acrylic fibers / Takegami S., Ban K., Wakitani M. // 1984.
4. Загородний Н.В., Зар В.В. Эффективность и безопасность лечения остеоартроза коленного сустава Нолтрексом – полимером с перекрестными связями. // Эффективная фармакотерапия.– 2011.– №1.– С.58-65.
5. Ахметова В.Р., Рахимова Е.Б. Однореакторное циклотиметилирование аминов – эффективный метод синтеза пяти-, шести-, семи- и восьмичленных насыщенных S,N-гетероциклов (обзор) // ЖОрХ.– 2014.– Т.50, №12.– С.1727-1749.
6. McDonald C.J., Beaver R.H. Reaction of polyacrylamide with secondary amines and formaldehyde // Macromolecules.– 1979.– V.12, №2.– Pp.203-208.
7. Ахметова В.Р., Хайруллина Р.Р., Надыргулова Г.Р., Кунакова Р.В., Джемилев У.М. Конденсация акриламида с формальдегидом и сероводородом // ЖОрХ.– 2008.– Т.44, №2.– С.200-206.

References

1. Herth G., Schornick G., Buchholz F.L. [Polyacrylamides and Poly(Acrylic Acids)]. In book: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2015, pp.1-16.
2. Buchberger G., Holst A., Perplies E. [Method for the production of acrylic polymers with high water source capability and the use thereof]. Patent DE no. 2903267A1, 1980.
3. Takegami S., Ban K., Wakitani M. [Novel water-absorbing acrylic fibers]. Patent USA no.4442173A, 1984.
4. Zagorodny N.V., Zar V.V. *Effektivnost' i bezopasnost' lecheniya osteoartroza kolennogo sustava Noltreksom – polimerom s perekrestnymi svyaziyami* [Efficacy and safety of treatment of osteoarthritis of the knee joint with Noltrex cross-linked polymer]. *Effektivnaya farmakoterapiya* [Effective pharmacotherapy], 2011, no.1, pp.58-65.
5. Akhmetova V.R., Rakhimova E.B. [One-pot cyclothiomethylation of amines as efficient method of synthesis of saturated five-, six-, seven-, and eight-membered S,N-heterocycles (review)]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2014, vol.50, no.12, pp.1711-1731.
6. McDonald C.J., Beaver R.H. [Reaction of polyacrylamide with secondary amines and formaldehyde]. *Macromolecules*, 1979, vol.12, no.2, pp.203-208.
7. Akhmetova V.R., Khayrullina R.R., Nadyrgulova G.R., Kunakova R.V., Dzhemilev U.M. [Multicomponent heterocyclization of carboxamides with H₂S and CH₂O]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2008, vol.44, no.2, pp.190-196.