S_NAr зависела от расположения NO_2 -группы и атома Cl в молекуле. Введение в галогеннитропроизводные ПБИ второй NO_2 -группы в *орто*- или *пара*-положение облегчает процесс S_NAr .

1. Химиотерапия [Электронный ресурс] // Справочник MSD URL: <https://www.msdmanuals.com/home/cancer/prevention-and-treatment-of-cancer/chemotherapy> (дата обращения 12.11.2020)
2. Garuti L., Roberti M., Pizzirani D. Nitrogen-Containing Heterocyclic Quinones: A Class of Potential Selective Antitumor Agents // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. – 2007. - №7(5). – P. 481–489
3. Lynch M., Hehir S., Kavanagh P., Leech D., O'Shaughnessy J., Carty M. P., Aldabbagh F. Synthesis by Radical Cyclization and Cytotoxicity of Highly Potent Bioelectroactive Alicyclic Ring Fused [1,2-a]Benzimidazolequinones // Chemistry - A European Journal. – 2007. - №13(11). – P. 3218–3226
4. Бегунов Р.С., Соколов А.А. Реакция восстановительной внутримолекулярной гетероциклизации хлоридов N-(2-нитроарил)пиридиния солями металлов переменной валентности // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50, №8. – с. 1234–1236.

Богданова Д.М.

Синтез полиядерных орто-фенилендиаминов - полупродуктов для получения протонпроводящих мембран

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
(Россия, Ярославль)

doi: 10.18411/lj-12-2020-80

idsp: ljjournal-12-2020-80

Аннотация

Предложен эффективный метод синтеза мономеров для получения полибензимидазолов с высокими термомеханическими характеристиками, которые могут использоваться при производстве полимерных протонпроводящих мембран для топливных элементов водородных двигателей.

Ключевые слова: полиядерные тетраамины, полибензимидазолы, протонпроводящая мембрана, топливный элемент, водородный двигатель.

Abstract

An efficient method for the synthesis of monomers is proposed for the preparation of polybenzimidazoles with high thermomechanical characteristics, which can be used in the production of polymer proton-conducting membranes for fuel cells of hydrogen engines.

Keywords: polynuclear tetraamines, polybenzimidazoles, proton-conducting membrane, fuel cell, hydrogen engine.

В настоящее время в связи с загрязнением окружающей среды исследователи заинтересованы в получении эффективных экологически чистых источников энергии. Наибольший интерес представляет использование водородного двигателя, в состав топливного элемента (ТЭ) которого входит протонообменная мембрана [1]. Однако производство энергии с помощью топливных элементов и замена водородными двигателями неэффективных двигателей внутреннего сгорания ограничено рядом существующих проблем. Во-первых, высокая стоимость вырабатываемой энергии, обусловленная низким сроком службы полимерного электролита. Во-вторых, при работе топливного элемента происходит отравление примесями, присутствующими в топливе, и как следствие снижение рабочих характеристик платиновых катализаторов. В-третьих, недостаточная эффективность топливных элементов из-за низкой протонной проводимости существующих коммерческих протонпроводящих мембран.

Эти проблемы обуславливают необходимость получения новых полимерных материалов с улучшенным набором физико-химических характеристик, обладающих высокой протонной проводимостью. Прежде всего, это увеличение термостойкости полимерных мембран. Так как известно, что при рабочих температурах свыше 100°C не только ускоряется работа на обоих электродах, но и появляется возможность использовать более грязный, а значит и более дешевый водород в качестве топлива, так как при высоких температурах значительно повышается толерантность катализаторов по отношению к примесям.

Известные коммерческие протонпроводящие мембраны *Nafion* [2] обладают низкой химической и механической устойчивостью при температурах свыше 80°C . Это связано, прежде всего, с тем, что главная полимерная цепь имеет алифатическую структуру, чувствительную к деградации радикалами, образующимися при работе топливного элемента. Поэтому, для увеличения температур деструкции и окислительной устойчивости полимера требуется замена алифатической составляющей цепи на ароматические фрагменты.

Для эффективной работы полимерного электролита в составе топливного элемента необходимо не только улучшение термомеханических характеристик используемых мембран, но и высокая протонная проводимость порядка $10^{-3} - 10^{-1} \text{ См/см}$ и выше. Исходя из того, что протонную проводимость обуславливает наличие в структуре способных к диссоциации функциональных групп, чаще всего кислотных, то возникает проблема, связанная со способом их введения в полимер и типом связи протогенной группы с полимерной матрицей.

В последнее время особое внимание ученых привлекает направление, связанное с разработкой полимерных мембран на основе термостойких полибензимидазолов (**ПБИ**) в виде комплексов с сильными неорганическими кислотами [3, 4]. Такие системы, как полимер-кислота, обладают более высокой эффективностью переноса протона при температурах свыше 100°C , в отсутствие увлажнения, чем другие классы протонпроводящих мембран. Однако протонная проводимость известных комплексов полибензимидазолов с кислотами все же недостаточна для того, чтобы производить на их основе высокоэффективные мощностные **ТЭ**, которые могли бы заменить двигатели внутреннего сгорания. Создание новых протонпроводящих мембран на основе полибензимидазолов, способных эффективно связывать допагент без ухудшения термомеханических характеристик, могло бы помочь решить проблему замены традиционных источников энергии.

Для лучшего связывания с фосфорной кислотой необходимы полибензимидазолы, обладающие высокой основностью. Так, например, **ПБИ**, полученные из *орто*-фенилендиаминов, содержащих фенокси- и другие электронодонорные фрагменты, должны обладать большим сродством к **ОФК**. Это должно улучшить их протонную проводимость. Поэтому, при выборе мономеров для получения **ПБИ** необходимо учитывать данные структурные особенности.

На данный момент существует множество различных методик получения *орто*-фенилендиаминов [5, 6, 7]. Однако они не совершенны и имеют ряд существенных недостатков. В данной работе в ходе исследований была разработана новая высокоэффективная методология синтеза мономеров, позволяющая получать целевые продукты с высоким выходом и требуемой степенью чистоты.

Синтез осуществлялся в соответствии со схемой, включающей ацилирование 5-хлор-2-нитроанилина (стадия 1), взаимодействие его с бифункциональными нуклеофилами (пиперазином, резорцином, гидрохиноном, *м*- и *п*-фенилендиаминами) (стадия 2), снятие ацетильной защиты (стадия 3) и восстановление полученных

динитродианилинов хлоридом олова (2) (стадия 4). Выход целевых полиядерных тетрааминов составил 79-86% в зависимости от получаемого продукта.

Отличие предложенной методологии синтеза полиядерных тетрааминов от известных способов получения аналогичных соединений заключается в меньшем количестве стадий, отсутствии побочных продуктов и в более мягких условиях проведения процесса. Уменьшение количества стадий достигается в результате использования в качестве исходной структуры 5-хлор-2-нитроанилина вместо традиционно применяемого 4-хлорнитробензола.

5-Хлор-2-нитроанилин ранее не находил применения в качестве исходной структуры для синтеза тетрааминов ввиду присутствия аминогруппы. Наличие аминогруппы в исходном субстрате снижает подвижность хлора в реакции ароматического нуклеофильного замещения. Для уменьшения дезактивирующего влияния аминогруппы в реакции ароматического нуклеофильного замещения было проведено ацилирование исходного аминсубстрата, что позволило значительно уменьшить время с 14 до 8 часов и температуру процесса со 156 до 100°C, при этом не уменьшив выход и качество продукта. Полученные тетрааминопроизводные были исследованы на предмет перспективности использования в качестве полупродуктов для синтеза **ПБИ**.

Известными способами получения **ПБИ** из ароматических тетрааминов является твердофазная поликонденсация в расплаве и в конденсационных средах. В первом случае формирование **ПБИ** заключается в сплавлении тетрааминов с ароматическими дикарбоновыми кислотами и их производными при высоких температурах 200-400°C, часто с применением вакуума [8]. Данный метод позволяет в отсутствии растворителей получать **ПБИ** с высокой молекулярной массой. Однако данный метод имеет ряд недостатков, таких как высокая температура процесса, часто приводящая к побочным процессам сшивки и ветвления.

Более широкое применение получил синтез **ПБИ** в поликонденсационных средах, таких как полифосфорная кислота (**ПФК**) [9] и реактив Итона [10]. Использование **ПФК** позволяет получать **ПБИ** достаточно высокой молекулярной массы и степени циклизации из тетрааминов или их солей с производными ароматических дикарбоновых кислот [11]. Поэтому синтез **ПБИ** проводили в **ПФК**, используя в качестве сомономеров терефталевую и изофталевую кислоты.

Гетерополиконденсацию осуществляли в течение 8 часов при температуре 170-180°C в эквимольном соотношении мономеров.

Схема синтеза полибензимидазолов в поликонденсационной среде

Синтезированные полимеры полностью растворялись в амидных растворителях и ДМСО и имели высокие термомеханические характеристики.

Некоторые свойства **ПБИ** представлены в таблице 1.

Полученные результаты свидетельствовали о получении **ПБИ** с достаточно высокой молекулярной массой, вязкость полученных растворов для всех тетрааминов выше 1.2 дл/г (N-МП, 25°C).

Таблица 1.

Характеристики **ПБИ**, синтезированных в реакции гетерополиконденсации в **ПФК**

ПБИ	$\eta_{\text{прив}}$ (N-МП, 25°C), дл/г	Температура, °C	
		T _{разм}	T _{дестр}
1	1.37	343	361
2	1.36	348	365
3	1.32	378	399
4	1.26	382	409
5	1.31	411	450
6	1.24	426	449

Отличные физико-химические характеристики полученных **ПБИ** позволили сделать вывод о высокой степени чистоты используемых ароматических тетрааминов. Это обстоятельство указывало на правильный выбор подхода к получению ароматических полиаминов, позволяющих получать высокочистые мономеры.

Другим перспективным направлением в синтезе полибензимидазолов является использование самоконденсирующихся мономеров, таких как 4-(3,4-диаминофенокси)бензойная кислота. В литературе описаны способы ее получения [12,

13]. Данный продукт был синтезирован с учетом выше предложенной методологии (отсутствие стадии нитрования):

где R = а) CH₃, б) C₂H₅, в) C₃H₇

Схема синтеза полибензимидазолов с использованием самоконденсирующихся мономеров

В ходе исследований было установлено, что варьируя условия процесса восстановления можно получить как 4-(3,4-диаминофенокси)бензойную кислоту (36% HCl, t=100°C), так и ее сложные эфиры (алифатический спирт, 36% HCl, кипячение), которые являются более перспективными с точки зрения реакционной способности – мономерами.

Таким образом, предложенная методология синтеза позволяет получать полиядерные тетраамины и самоконденсирующиеся мономеры полимерной степени чистоты с высоким выходом. Данные соединения могут применяться для синтеза полибензимидазолов – высокотермостабильных синтетических материалов, которые могут использоваться при производстве полимерных протонпроводящих мембран. Высокое сродство к сильным кислотам может служить основанием для их применения в топливных элементах с твердополимерным электролитом, в которых они подвергаются длительной эксплуатации при высоких температурах в присутствии окислителей и других агрессивных реагентов.

1. Добровольский Ю.А., Чикин А.И., Сангинов Е.А., Чуб А.В. Протонно-обменные мембраны на основе гетерополисоединений для низкотемпературных топливных элементов // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). – 2015. - № 4. – С. 22-45.
2. Anataraman A.V., Gardner C.L. Studies on ion-exchange membranes. Part 1. Effects of humidity on the conductivity of Nafion // J. of Electroanalytical Chemistry. - 1996. - Vol. 414. - P. 115-120.
3. Русанов А. Л. , Лихачев Д. Ю. , Мюллен К. Электролитические протонпроводящие мембраны на основе ароматических конденсационных полимеров // Усп. хим. – 2002. – Т. 71. - № 9. – С. 862–877.
4. Бегунов Р.С., Валяева А.Н. Твердополимерные электролиты для топливных элементов: строение и свойства // Башкирский химический журнал. - 2012. – Т. 19. - № 4. - С. 119-139.
5. Pat. 5041666 USA, МПК C07C 209/32. Method for the production of 3,3',4,4'-tetraaminobiphenyl // Ward B.C., Ray W.B., Hilton C.B., East A.J., Davenport K.G.; заявл. 06.08.1987; опубли. 20.08.1991.
6. Pat. 5262056 USA, МПК B01D 71/32. Polyamides and polypyrrolones for fluid separation membranes // Koros W.J., Walker D.R.B.; заявл. 30.11.1992; опубли. 16.11.1993.
7. Пономарев И. И. и др. Синтез нового мономера 3,3'-диамино-4,4'-бис[п-[(диэтоксифосфорил)метил]фениламино]дифенил-сульфона и полибензимидазолов на его основе // Доклады Академии Наук. – 2009. – Т. 429. - № 5. – С. 621 – 626.
8. Vogel H. et al. Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers // J. Polymer Sci. – 1961. – V. 50. - № 154. – P. 511 – 539.

9. Asensio J.A. et al. Proton-Conducting Polymers Based on Benzimidazoles and Sulfonated Benzimidazoles // J. Polym. Sci: A. – 2002. – V. 40. – P. 3703 – 3710.
10. Kim H.J. et al. Synthesis of Poly(2,5-benzimidazole) for Use as a Fuel-Cell Membrane // Macromol. Rapid Commun. – 2004. – V. 25. – P. 894 – 897.
11. А.с. 398580 СССР // Коршак В.В., Цейтлин Г.М., Забелников Н.С., Попов В.А., Акутин М.С., Черников А.С.; Бюлл. № 38. – 1973. – С. 77.
12. Миронов Г.С., Устинов В.А., Фарберов М.И. // Журнал органической химии - 1973. - Т. 9. - № 1. - С. 128.
13. Фокин Е.П., Сивакова И.Г., Матошина К.И. Синтез метилового и фенилового эфиров 4-карбоксихи-3',4'-диаминодифенилоксида // Известие Сибирского отделения АН СССР. - 1969. - № 7. - сер. хим. н., вып. 3. - С. 92.

Лобанова Л.В.

**Совместный способ синтеза 1- и 2-(аминоарил)замещенных бензотриазолов –
потенциальных светостабилизаторов пластиков**

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
(Россия, Ярославль)*

doi: 10.18411/lj-12-2020-81

idsp: ljjournal-12-2020-81

Аннотация

Разработан совместный способ синтеза 1- и 2-арилзамещенных бензотриазолов при взаимодействии бензотриазола с *орто*-нитрогалогенаренами в реакции S_NAr . Исследовано влияние температуры на селективность процесса и времени на конверсию реагентов. В ходе реакции восстановления получены новые потенциальные фотостабилизаторы для полимерных материалов.

Ключевые слова: реакция S_NAr , селективность, восстановление, светостабилизаторы, бензотриазол, *N*-(2-нитроарилзамещенные)бензотриазолы, *N*-(2-аминоарилзамещенные)бензотриазолы

Abstract

We have developed a joint method for the synthesis of 1- and 2-aryl-substituted benzotriazoles in the reaction of benzotriazole with *ortho*-chloronitroarenes in the S_NAr reaction. The effect of temperature on the selectivity of the process and time on the conversion of reagents was studied. In the course of the reduction reaction, new potential photostabilizers for polymer materials were obtained.

Keywords: S_NAr reaction, selectivity, reduction, light stabilizers, benzotriazole, *N*-(2-nitroaryl-substituted) benzotriazoles, *N*-(2-aminoaryl-substituted) benzotriazoles

Основными конструкционными материалами, которые использует человечество в настоящее время, являются полимеры. Многие природные и синтетические полимеры подвергаются воздействию УФ излучения. Поэтому изделия, в которых используются эти материалы, могут треснуть или разрушиться. Эта проблема известна как фотодеградация. Одним из способов её решения является использование в полимерсодержащих составах дополнительных химических веществ – светостабилизаторов. Данные добавки способны абсорбировать энергию падающего УФ-излучения и преобразовывать её в тепловую, не оказывающую разрушающего действия на полимерные материалы [1].

В настоящее время наиболее перспективными фотостабилизаторами считаются 2-арилзамещенные бензотриазолы, содержащие ОН-группу в *орто*-положении к бензотриазольному фрагменту [2] (рис. 1).