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-карбоксии-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).

Рис.1. Структура используемых фотостабилизаторов

Широкое использование производных бензотриазола в качестве светостабилизаторов объясняется стабильностью, которая связана с образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом азота бензотриазольного кольца и ОН-группой в *орто*-положении. Механизм действия таких фотостабилизаторов основан в быстрой таутомерии возбужденных состояний [3]. При поглощении кванта света молекула стабилизатора переходит в промежуточное состояние, а затем возвращается в исходное с выделением энергии, не разрушающей полимерные материалы (схема 1).

Схема 1

Фотостабилизаторы на основе фенола имеют существенные недостатки: низкая эффективность в предотвращении длительного окислительного разложения, выщелачивание.

Это определяет целесообразность синтеза новых представителей светостабилизаторов на основе доступных исходных соединений и изучения их химических и физико-химических свойств.

Из-за перечисленных недостатков соединений с ОН-группой в данной работе предлагается заменить ее на аминогруппу, наличие которой также обеспечивает стабильность структуры из-за образования внутримолекулярной водородной связи. Аминосоединения более эффективны в предотвращении длительного окислительного разложения; варьируя электронную природу заместителей, можно изменять диапазон УФ поглощения.

Как показал анализ литературы, наиболее простым и удобным с точки зрения доступности и дешевизны используемых реагентов и разнообразия получаемых продуктов является способ синтеза, основанный на взаимодействии *орто*-нитрогалогенаренов с бензотриазолом [4] и их дальнейшем восстановлении (схема 2).

Однако этот метод не находит широкого применения в связи с образованием смеси изомеров.

Для решения проблемы селективности требуется тщательное изучение факторов, влияющих на соотношение образующихся изомеров. Поэтому нами были осуществлены предварительные экспериментальные исследования арилирования бензотриазола (**1**) в условиях реакции S_NAr модельным соединением – 1-хлор-2-нитро-4-трифторметилбензолом (**2**). Реакцию проводили в диапазоне температур 20-120°C в ДМФА с использованием K_2CO_3 в качестве депротонирующего агента (схема 3). Было изучено влияние температуры (таблица 1) и времени процесса (таблица 2) на выход *N*-(2-нитроарил)бензотриазолов. Критерием селективности реакции S_NAr выступало соотношение образующихся изомеров.

Из данных таблицы 1 следует, что с повышением температуры возрастает селективность реакции S_NAr по 1-арилзамещенному бензотриазолу (**3**). При 120°C суммарный выход изомерной смеси несколько понизился, что связано с возможным протеканием побочных процессов. Известно, что в основных условиях при высоких температурах происходит гидролиз ДМФА с образованием метиламина, который является сильным нуклеофилом и вступает в реакцию с активированными галогенаренами [5]. Наибольшая селективность по 2-замещенному продукту (**4**) наблюдается при 40°C. Однако невысокий суммарный выход продуктов реакции свидетельствовал о необходимости увеличения времени процесса. Поэтому в дальнейшем было исследовано влияние времени на конверсию реагентов при 40°C (таблица 2).

Таблица 1

Влияние температуры на соотношение **3** и **4** в реакции S_NAr

№	Температура, °C	Суммарный выход, %	Соотношение* 3 и 4
	20	12	1 : 0.24
	40	81	1 : 0.52
	60	94	1 : 0.35
	80	95	1 : 0.25
	100	96	1 : 0.17
	120	93	1 : 0.06

* - соотношение изомеров определялось по интенсивностям сигналов протонов в ЯМР 1H спектре реакционной смеси

Таблица 2

Влияние времени на соотношение **3** и **4** в реакции S_NAr [40°C]

№	Время, ч	Суммарный выход, %	Соотношение* 3 и 4
	1.5	81	1 : 0.52
	3	88	1 : 0.51
	4.5	94	1 : 0.55
	6	97	1 : 0.58

* - соотношение изомеров определялось по интенсивностям сигналов протонов в ЯМР 1H спектре реакционной смеси

Было установлено, что с увеличением времени реакции S_NAr конверсия галогеннитроарена (**2**) становилась больше. При этом время процесса на соотношение образующихся продуктов не влияло. Через 6 часов суммарный выход изомеров (**3**) и (**4**) составил 97%. Это свидетельствовало о высокой реакционной способности бензотриазола (**1**) в реакции S_NAr .

Для получения 2-(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)-2H-бензотриазола (**4**) в индивидуальном виде был разработан метод его выделения из реакционной массы. Как показал анализ квантово-химических расчетов данный изомер обладал меньшим дипольным моментом по сравнению с 1-(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)-1H-бензотриазолом (**3**). Поэтому он должен лучше растворяться в неполярных растворителях. Как оказалось, изомер (**4**) хорошо растворялся в петролейном эфире, и при экстракции реакционной массы при 40°C полностью переходил в этот растворитель. После охлаждения выпадали бесцветные игольчатые кристаллы продукта **4**, не требовавшие дополнительной очистки. Изомерный бензотриазол **3** в гексане при 40°C не растворялся и после процесса экстракции не содержал посторонних примесей.

Таким образом, были подобраны условия реакции S_NAr бензотриазола с хлорнитроаренами и способа выделения, позволяющие получать химически чистые 1- и 2-нитроарилпроизводные бензотриазола.

В ходе восстановления были получены 1-(2-аминоарил)бензотриазол и 2-(2-аминоарил)бензотриазол – потенциальные светостабилизаторы полимеров (схемы 4 и 5).

Схема 4

Схема 5

В качестве восстановителя использовали хлорид олова (II). Реакцию проводили в смеси изопропилового спирта и 18%-ной соляной кислоты при температуре 80°C в течение 1 часа. Из реакционной смеси были выделены в индивидуальном виде 1-(2-амино-4-(трифторметил)фенил)-1H-бензотриазол (**5**) и 2-(2-амино-4-(трифторметил)фенил)-2H-бензотриазол (**6**) с выходом 95%. При этом изомеризационной рециклизации в данных условиях как при восстановлении бензимидазолов [6-8] не наблюдалось.

Структура соединения была установлена с помощью ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии. Полное отнесение сигналов протонов дано с помощью ЯМР ¹H-¹H NOESY спектроскопии. На рисунке 2 представлен ЯМР ¹H-¹H NOESY спектр 1-(2-амино-4-(трифторметил)фенил)-1H-бензотриазола (**5**).

Рис.2. ЯМР ¹H-¹H NOESY 1-(2-амино-4-(трифторметил)фенил)-1H-бензотриазола (Bruker DRX400, SF=400 МГц, растворитель и внутренний стандарт DMSO-d₆)

В дальнейшем планируется проведение исследований по изучению светопоглощающих свойств полученных аминсоединений. Перспективными будут являться структуры, способные поглощать УФ излучение в диапазоне длин волн 290-400 нм.

1. Смирнова А.И., Жук Н.А. Функциональные материалы в производстве пластмасс: Стабилизаторы: учебное пособие / ВШТЭСБГУПТД. – СПб., 2016. – 48 с.

2. Pijeu S., Foster D., Hohenstein E. G. Excited-state dynamics of a benzotriazole photostabilizer: 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – Т. 121. – №. 34. – pp. 6377-6387;
 3. Ожогин А.В. Увеличение устойчивости стеклопластиков к ультрафиолетовому излучению добавками полиметилэфиров фенолов и борной кислоты / ФГБОУ ВО Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. – Бийск, 2016. – 168 с.
 4. Santa María M. D. et al. Synthesis, structure, and isomerism of N-(2,4-dinitrophenyl)benzotriazoles // *Tetrahedron*. – 2007. – Т. 63. – №. 18. – pp. 3737-3744;
 5. Бегунов Р.С., Таранова О.В., Орлов В.Ю. О роли карбоната калия при ароматическом нуклеофильном замещении галогена N-нуклеофилом в N,N-диметилформамиде // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2002. – Т.44. - №6. – с. 48-49.
 6. Begunov R.S., Shebunina T.V., Yakovleva Yu.S., Firgang S.I. An interesting recyclization in the course of reduction of 1-(2-nitro-4-R-phenyl)-1-H-benzimidazoles with tin (II) chloride // *Mendelev communications*. – 2013.-23. - p. 354-355
 7. Бегунов Р.С., Шебунина Т.В., Бузина В.А., Фахрутдинов А.Н., Шашков А.С. Совместный синтез 1-(3-аминопиридин-2-ил)-1Н-бензимидазола и 3-(2-аминофенил)-3Н-имидазо[4,5b]пиридина // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2016. - № 3. - С. 822-825.
 8. Begunov R.S., Fakhrutdinov A.N., Sokolov A.A. Recyclization-Isomerization in the Reduction of 1-(2-Nitro(het)aryl)benzimidazoles // *ChemistrySelect*. – 2020. - V. 5, I. 12. - P. 3544-3550.
-