

НОВЫЕ УФ ПОГЛОТИТЕЛИ НА ОСНОВЕ N-(2-АМИНОАРИЛ)БЕНЗОТРИАЗОЛОВ**Р.С. Бегунов, А.И. Хлопотинин, Л.В. Лобанова, С.М. Воронцов, Л.И. Савина, А.С. Данилова**

Роман Сергеевич Бегунов (ORCID 0000-0002-4610-9744)*, Александр Игоревич Хлопотинин (ORCID 0000-0003-4179-7418), Лия Владимировна Лобанова (ORCID 0009-0000-8947-5974), Семен Михайлович Воронцов (ORCID 0009-0009-9126-8304), Луиза Ильинична Савина (ORCID 0009-0008-6552-678X)

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, Ярославль, Российская Федерация, 150003

E-mail: begunov@uniyar.ac.ru*, mouthleg547@gmail.com, lya.lobanova@mail.ru, semen.voron.01@mail.ru, luizasavina2000@mail.ru

Ангелина Сергеевна Данилова (ORCID 0000-0002-7766-8565)

Ярославский государственный технический университет, Московский проспект, 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: danilovaas@ystu.ru

*Разработан совместный способ синтеза 1-(2-аминоарил)-1H- и 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолов, включающий реакцию S_NAr 1H-бензотриазола с орто-нитрогалогенаренами и восстановление полученной смеси изомерных нитропроизводных бензотриазола. Изучено влияние температуры и структуры электрофила на селективность реакции S_NAr . При высокой температуре преимущественно образовывался 1-(2-нитроарил)-1H-бензотриазол. С уменьшением температуры реакции количество 2-(2-нитроарил)-2H-бензотриазола увеличивалось. Наибольшая селективность по 2-замещенному 2H-бензотриазолу наблюдалась при 40 °С. Значительное влияние на соотношение образующихся в реакции замещения изомеров оказывал электронодефицитный характер электрофила. При его увеличении 2-замещенного изомера в реакционной смеси становилось меньше. Изучено влияние концентрации соляной кислоты на протекание основного и побочных процессов при восстановлении хлоридом олова (II) N-нитроарилпроизводных бензотриазола в кислой водно-спиртовой среде. Использование 9% HCl приводило к образованию азокси-соединений – продуктов конденсации, промежуточно образующихся при восстановлении нитрозо- и гидроксилламинопроизводных. В 36% HCl происходило алкилирование 1-(2-аминоарил)-1H-бензотриазола спиртом, который применялся в качестве растворителя. Побочные продукты отсутствовали при восстановлении в системе i-PrOH/18% HCl. Суммарный выход изомерных аминопроизводных бензотриазола составил 96-99%. Разделение 1-(2-аминоарил)-1H- и 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолов было основано на различной полярности изомеров и соответственно растворимости в неполярном растворителе – петролейном эфире. Полученные N-(2-аминоарил)бензотриазолы поглощали УФ излучение как в коротковолновом, так средне- и ближневолновом ультрафиолетовом диапазоне электромагнитного спектра. 1-Замещенные бензотриазолы были более эффективными УФ абсорберами в UVC области, чем 2-арилпроизводные и *Tiopin P*. По способности поглощать средневолновое УФ излучение 1-(2-аминоарил)-1H-бензотриазолы значительно уступали соответствующим изомерным 2-(2-аминоарил)производным. Наличие в 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолах акцепторных заместителей усиливало по сравнению с 2-(2-аминофенил)-2H-бензотриазолом способность поглощать УФ излучение. 2-Замещенные бензотриазолы были более эффективными абсорберами ультрафиолета в UVB области, чем *Tiopin P*. 2-(2-Аминофенил)-2H-бензотриазолы также активнее поглощали ультрафиолетовое излучение в диапазоне 315-400 нм, чем 1-замещенные аналоги, но несколько уступали коммерческому фотостабилизатору.*

Ключевые слова: региоселективность, реакция S_NAr , восстановление нитроаренов, ультрафиолетовое излучение, светостабилизаторы, N-(2-аминоарил)бензотриазолы

NEW UV ABSORBERS BASED ON N-(2-AMINOARYL)BENZOTRIAZOLES

R.S. Begunov, A.I. Khlopotinin, L.V. Lobanova, S.M. Vorontsov, L.I. Savina, A.S. Danilova

Roman S. Begunov (ORCID 0000-0002-4610-9744)*, Alexander I. Khlopotinin (ORCID 0000-0003-4179-7418), Liya V. Lobanova (ORCID 0009-0000-8947-5974), Semyon M. Vorontsov (ORCID 0009-0009-9126-8304), Luiza I. Savina (ORCID 0009-0008-6552-678X)

P. G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya st., 14, Yaroslavl, Russian Federation, 150003
E-mail: begunov@uniyar.ac.ru*, mouthleg547@gmail.com, Iya.lobanova@mail.ru, semen.voron.01@mail.ru, luizasavina2000@mail.ru

Angelina S. Danilova (ORCID 0000-0002-7766-8565)

Yaroslavl State Technical University, Moskovsky prosp., 88, Yaroslavl, Russian Federation, 150023
E-mail: danilovaas@ystu.ru

A joint method for the synthesis of 1-(2-aminoaryl)-1H- and 2-(2-aminoaryl)-2H-benzotriazoles including the S_NAr reaction of 1H-benzotriazole with ortho-nitrohalogenarenes and the reduction of the resulting mixture of isomeric nitro derivatives of benzotriazole, was developed. The influence of the temperature and structure of the electrophile on the selectivity of the S_NAr reaction was studied. 1-(2-Nitroaryl)-1H-benzotriazole was mainly formed at high temperature. The amount of 2-(2-nitroaryl)-2H-benzotriazole increased with a decrease in the reaction temperature. The highest selectivity for 2-substituted 2H-benzotriazole was observed at 40 °C. The electron deficiency character of the electrophile had a significant effect on the ratio of isomers formed in the substitution reaction. The amount of 2-substituted isomer in the reaction mixture became smaller with its increase. The effect of hydrochloric acid concentration on the course of the main and side processes during the reduction of N-nitroaryl derivatives of benzotriazole with tin (II) chloride in an acidic aqueous alcohol medium was studied. The use of 9% HCl led to the formation of azoxy compounds – condensation products intermediately formed during the reduction of nitroso- and hydroxylamine derivatives. Alkylation of 1-(2-aminoaryl)-1H-benzotriazole occurred in 36% HCl with alcohol used as a solvent. There were no by-products during the reduction in the i-PrOH/18% HCl system. The total yield of isomeric amino derivatives of benzotriazole was 96-99%. Separation of 1-(2-aminoaryl)-1H- and 2-(2-aminoaryl)-2H-benzotriazoles was based on the different polarity of the isomers and, accordingly, solubility in a nonpolar solvent – petroleum ether. The resulting N-(2-aminoaryl)benzotriazoles absorbed UV radiation in both the short-wave, medium- and near-wave ultraviolet ranges of the electromagnetic spectrum. 1-Substituted benzotriazoles were more effective UV absorbers in the UVC region than 2-aryl derivatives and Tinuvin P. By the ability to absorb medium-wave UV radiation 1-(2-aminoaryl)-1H-benzotriazoles were significantly inferior to the corresponding isomeric 2-(2-aminoaryl)derivative. The presence of 2-(2-aminoaryl)-2H-benzotriazole acceptor substituents enhanced the ability of the substance to absorb UV radiation compared with 2-(2-aminophenyl)-2H-benzotriazole. 2-Substituted benzotriazoles were more effective ultraviolet adsorbers in the UVB region than Tinuvin P. 2-(2-Aminophenyl)-2H-benzotriazoles also absorbed ultraviolet radiation in the range of 315-400 nm more actively than 1-substituted analogues, but were partly inferior to a commercial photostabilizer.

Keywords: regioselectivity, S_NAr reactions, reduction of nitroarenes, ultraviolet radiation, light stabilizers, N-(2-aminoaryl)benzotriazoles

Для цитирования:

Бегунов Р.С., Хлопотинин А.И., Лобанова Л.В., Воронцов С.М., Савина Л.И., Данилова А.С. Новые УФ поглотители на основе N-(2-аминоарил)бензотриазолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 11. С. 86–94. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7070.

For citation:

Begunov R.S., Khlopotinin A.I., Lobanova L.V., Vorontsov S.M., Savina L.I., Danilova A.S. New UV absorbers based on N-(2-aminoaryl)benzotriazoles. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 11. P. 86–94. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7070.

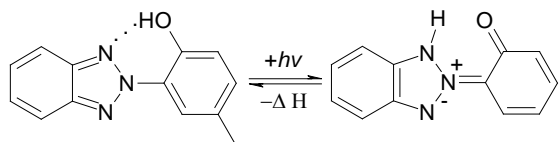
ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы широко используются в промышленности при производстве разнообразных изделий. Многие из них эксплуатируются в условиях воздействия УФ-излучения, что приводит к преждевременной деструкции полимеров. Одним из способов решения этой проблемы является использование светостабилизаторов [1-6].

По прогнозам экономистов размер мирового рынка УФ стабилизаторов достигнет 1,6 млрд. \$ США к 2025 г. по сравнению с 1,2 млрд. \$ США в 2020 г. [7]. В настоящее время подавляющее большинство игроков на рынке фотостабилизаторов – зарубежные компании. Поэтому актуальной задачей является разработка отечественных эффективных ингибиторов фотолиза.

Эффективный УФ-фильтр должен обладать высокой активностью поглощения УФ-излучения в диапазоне от 300 до 400 нм в сочетании с высокой оптической прозрачностью в видимом диапазоне. Энергия излучения с длиной волны короче 300 нм, достигающего земной поверхности, незначительна, и его можно пренебречь.

Этим критериям соответствуют 2-арилзамещенные бензотриазолы, содержащие ОН-группу в *орто*-положении к бензотриазольному фрагменту [8-11]. Такие коммерческие светостабилизаторы выпускаются под торговыми марками как Tinuvin P (UVA-1), Tinuvin 234, Tinuvin 328 и т.д. Механизм их действия основан на протекании обратимой фотохимической реакции в ходе внутримолекулярного переноса протона (схема 1) [12].



Основное состояние Возбужденное состояние
Схема 1. Механизм поглощения светостабилизатором Tinuvin P энергии УФ-излучения и преобразования его в тепловую
Scheme 1. Absorption mechanism of UV radiation energy by the Tinuvin P light stabilizer and its conversion into heat

При поглощении кванта света молекула светостабилизатора переходит в возбужденное состояние, а затем возвращается в исходное с выделением энергии в виде тепла, не разрушающего полимерные материалы. Широкое использование производных бензотриазола объясняется стабильностью, которая связана с образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом азота бензотриазольного кольца и ОН-группой в *орто*-

положении. В результате, при воздействии излучения атом водорода не удаляется из молекулы, и не происходит образование неустойчивого радикала, способного вызывать различные превращения и деструкцию материала.

Однако следует отметить, что фотостабилизаторы на основе фенола имеют ряд таких недостатков, как низкая эффективность в предотвращении длительного окислительного разложения и выщелачивание.

В этом плане перспективными структурами представляются N-(2-аминоарил)замещенные бензотриазолы, содержащие акцепторные заместители в N-фенильном фрагменте молекулы.

О возможности применения таких производных в качестве УФ поглотителей свидетельствуют результаты работы [13], в которой сообщается о наличии внутримолекулярной водородной связи в 2-(2-аминофенил)-2H-бензотриазоле. Авторами также показано, что преобразование из возбужденного синглетного состояния в основное (обратная реакция) происходит в сотни раз быстрее у соединений с водородной связью. Большая часть энергии фотовозбуждения рассеивается термически внутри синглетной системы.

Поэтому наличие *орто*-расположенной к азагетероциклу аминогруппы, образующей внутримолекулярную связь с азотом гетероцикла, должно обеспечивать, как и в случае с гидроксипроизводными, стабильность структуры N-арилбензотриазола. Присутствие электроноакцепторного заместителя в N-арильном фрагменте, усиливающего кислотные свойства амина, должно облегчать протекание прямой реакции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР были записаны на приборе «Bruker DRX400» при частоте 400 МГц и 100 МГц, соответственно. Растворитель и внутренний стандарт – $\text{DMSO}-d_6$. При отнесении сигналов протонов в ^1H ЯМР спектрах для каждого отдельного изомера использовалось отличие симметричной структуры бензотриазол-2-ильного кольца от асимметричной бензотриазол-1-ильного кольца [14]. Масс-спектры высокого разрешения записывали на приборе «Bruker micrOTOF II» (Bruker Daltonics), метод ионизации – электрораспыление (ESI), диапазон сканирования масс (m/z 50) 3000 Да, шприцевой ввод вещества, растворитель MeCN. Для измерения температуры плавления использовали прибор PolyTherm A. Спектры поглощения были записаны на спектрофотометре «Perkin Elmer Lambda 35» в диапазоне сканирования 200-700 нм,

шаг сканирования – 1 нм, скорость сканирования – 240 нм/мин, длина оптического пути – 10 мм, растворитель – изопропанол.

Общая методика совместного синтеза 1-(2-нитроарил)-1H- (3) и 2-(2-нитроарил)-2H-бензотриазола (4)

Реакционную массу, содержащую 0,042 моль 1H-бензотриазола (1), 0,063 моль безводного K₂CO₃ и 0,042 моль 2-нитро-4-R-1-хлорбензола **2a-e**, где R = H (**a**), Cl (**b**), COOEt (**c**), CF₃ (**d**), CN (**e**), нагревали до 40 °С и перемешивали 6 ч для получения смеси изомеров **3d/4d** и **3e/4e**, 7 ч для получения смеси **3c/4c**, 18 ч для получения смеси **3b/4b** и 21 ч для получения смеси **3a/4a**. Реакционную массу охлаждали и выливали в воду. Выпавший осадок отфильтровывали, несколько раз промывали водой и сушили. Суммарный выход изомерных 1-(2-нитрофенил)-1H- (**3a**) и 2-(2-нитрофенил)-2H-бензотриазола (**4a**) составил 94%, 1-(2-нитро-4-хлорфенил)-1H- (**3b**) и 2-(2-нитро-4-хлорфенил)-2H-бензотриазола (**4b**) – 96%, 1-(2-нитро-4-этоксикарбонилфенил)-1H- (**3c**) и 2-(2-нитро-4-этоксикарбонилфенил)-2H-бензотриазола (**4c**) – 98%, 1-[2-нитро-4-(трифторметил)фенил]-1H- (**3d**) и 2-[2-нитро-4-(трифторметил)фенил]-2H-бензотриазола (**4d**) – 98%, 1-(2-нитро-4-цианофенил)-1H- (**3e**) и 2-(2-нитро-4-цианофенил)-2H-бензотриазола (**4e**) – 96%.

Общая методика совместного синтеза 1-(2-аминоарил)-1H- (5) и 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолов (6)

К 0,038 моль раствора смеси изомеров 1-(2-нитроарил)-1H- (**3**) и 2-(2-нитроарил)-2H-бензотриазола (**4**) в 100 мл *i*-PrOH при 70 °С при перемешивании вносили раствор 0,133 моль SnCl₂·2H₂O в 50 мл 18% HCl. Через 0,5 ч *i*-PrOH упаривали. После этого реакционную массу охлаждали, обрабатывали NH₄OH до pH = 8 и экстрагировали горячим хлороформом (Σ = 250 мл). После отгонки хлороформа получали сухую смесь 1-(2-аминофенил)-1H- (**5**) и 2-(2-аминофенил)-2H-бензотриазола (**6**), которую разделяли обработкой горячим петролейным эфиром, в котором 2-(2-аминофенил)-2H-бензотриазол (**6**) растворялся, а 1-(2-аминофенил)-1H-бензотриазол (**5**) оставался нерастворенным. ¹H и ¹³C ЯМР спектры аминсоединений **5a-e** и **6a-e**, а также их описание приведены в Electronic supplementary materials.

1-(2-Аминофенил)-1H-бензотриазол (5a). Выход 4,14 г (52%). Т.пл. 126-128 °С.

2-(2-Аминофенил)-2H-бензотриазол (6a). Выход 2,72 г (34%). Т.пл. 92-96 °С.

1-(2-Амино-4-хлорфенил)-1H-бензотриазол (5b). Выход 5,02 г (54%). Т.пл. 154-156 °С.

2-(2-Амино-4-хлорфенил)-2H-бензотриазол (6b). Выход 2,98 г (32%). Т.пл. 137-139 °С.

1-(2-Амино-4-этоксикарбонилфенил)-1H-бензотриазол (5c). Выход 5,8 г (54%). Т.пл. 132-136 °С.

2-(2-Амино-4-этоксикарбонилфенил)-2H-бензотриазол (6c). Выход 3,22 г (30%). Т.пл. 139-142 °С.

1-[2-Амино-4-(трифторметил)фенил]-1H-бензотриазол (5d). Выход 6,03 г (57%). Т.пл. 136-139 °С.

2-[2-Амино-4-(трифторметил)фенил]-2H-бензотриазол (6d). Выход 2,43 г (23%). Т.пл. 126-129 °С.

1-(2-Амино-4-цианофенил)-1H-бензотриазол (5e). Выход 5,27 г (59%). Т.пл. 154-156 °С.

2-(2-Амино-4-цианофенил)-2H-бензотриазол (6e). Выход 2,06 г (23%). Т.пл. 215-219 °С.

Методика синтеза и выделения 1,2-бис[2-(1H-бензотриазол-1-ил)-5-хлорфенил]диазен оксида (7)

Восстановление проводили аналогично вышеописанной методике за тем лишь исключением, что вместо 18% HCl использовали 9% соляную кислоту. Полученную после отгонки хлороформа сухую смесь продуктов нагревали в ДМФА, при охлаждении, из которого выпадало азоксисоединение. Выход 17%. Т.пл. 268-269 °С. ¹H и ¹³C ЯМР спектры азоксисоединения **7** и их описание приведены в Electronic supplementary materials.

Методика синтеза 1-{2-[(пропан-2-ил)амино]-4-(трифторметил)фенил}-1H-бензотриазола (8)

Восстановление проводили аналогично вышеописанной методике за тем лишь исключением, что вместо 18% HCl использовали 36% соляную кислоту. Полученную после отгонки хлороформа сухую смесь продуктов разделяли с помощью ТСХ. Элюенты - этилацетат : гексан = 7 : 1. R_f = 0,294. Выход 11%. Т.пл. 102-107 °С. ¹H и ¹³C ЯМР спектры алкилированного аминсоединения **8** и их описание приведены в Electronic supplementary materials.

Методика приготовления растворов исследуемых образцов для УФ-спектроскопии.

Навеску образца 0,005-0,007 г растворяли в 25 мл изопропанола. Затем 0,2 мл полученного раствора разбавляли 10 мл изопропанола.

Методика записи спектров на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35.

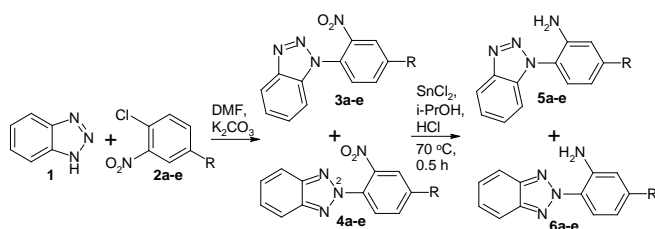
В одну кювету вносили изопропанол. Для компенсации пиков поглощения примесей в спирте записывали спектр-калибровку. Далее по очереди записывали спектры исследуемых образцов.

Коэффициенты молярной экстинкции рассчитывали по формуле: $\epsilon = D/C \cdot l$, где D – оптическая плотность, C – концентрация раствора, l – длина кюветы ($l = 1$ см).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве новых светостабилизаторов в данной работе предлагаются 1-(2-аминоарил)-1*H*-(5) и 2-(2-аминоарил)-2*H*-бензотриазолы (6).

При разработке способа получения этих производных бензотриазола были использованы результаты работ [15, 16], в которых сообщалось об образовании смеси изомерных продуктов при взаимодействии 1*H*-бензотриазола с активированными галогенаренами в реакции S_NAr . С учетом этих данных предлагаемая схема синтеза, позволяющего одновременно получать 1-(2-аминоарил)-1*H*- и 2-(2-аминоарил)-2*H*-бензотриазолы, выглядит следующим образом:



где R = H (a), Cl (b), COOEt (c), CF₃ (d), CN (e)

Схема 2. Совместный способ синтеза 1-(2-аминоарил)- и 2-(2-аминоарил)бензотриазолов

Scheme 2. A joint method for the synthesis of 1-(2-aminoaryl)- and 2-(2-aminoaryl)benzotriazoles

Для успешной ее реализации было исследовано влияние факторов на селективность реакций S_NAr и восстановления, а также разработан эффективный способ разделения аминсоединений **5** и **6**. Условия подбирались так, чтобы в ходе химических превращений образовывалось значительное количество как 1-, так и 2-замещенного производного бензотриазола.

Прежде подобных исследований не проводилось. Все ранее выполненные работы были посвящены подбору условий получения 1-замещенного бензотриазола в ходе реакции S_NAr [16-18].

Изучение закономерностей процесса арилирования бензотриазола **1** орто-нитрогалогенаренами **2** проводили в ДМФА. Согласно данным работы [15] при осуществлении реакции 1-фтор-2,4-динитробензола с бензотриазолом в данном растворителе при 95 °С образовывалось больше всего изомера **4** по сравнению с экспериментами в других растворителях.

Процесс ароматического нуклеофильного замещения осуществляли в диапазоне температур

20-120 °С в присутствии K₂CO₃. В качестве модельного соединения использовали 1-хлор-2-нитро-4-(трифторметил)бензол (**2d**) (схема 1). Критерием оценки селективности реакции S_NAr было соотношение образующихся изомеров **3d** и **4d** (табл. 1).

Таблица 1

Влияние температуры реакции S_NAr на соотношение продуктов **3d** и **4d** [1,5 ч]

Table 1. Effect of S_NAr reaction temperature on the ratio of **3d** and **4d** products [1.5 h]

№	t, °C	Σ выход 3d и 4d , %	Соотн.* 3d и 4d
1	20	14	1 : 0,24
2	40	79	1 : 0,52
3	60	92	1 : 0,35
4	80	95	1 : 0,25
5	100	96	1 : 0,17
6	120	94	1 : 0,06

Примечание: * - соотношение изомеров определялось на основании интегральных значений характеристических сигналов протонов в ¹H ЯМР спектре выделенной смеси продуктов **3d** и **4d**

Note: * - the ratio of isomers was determined on the basis of the integral values of the characteristic proton signals in the ¹H NMR spectrum of the isolated mixture of **3d** and **4d** products

Как видно из данных табл. 1, при проведении синтеза при 120 °С в реакционной массе практически отсутствовал продукт 2-замещения **4d**. В то время как с уменьшением температуры реакции его количество увеличивалось. Наибольшая селективность по 2-[2-нитро-4-(трифторметил)фенил]-2*H*-бензотриазолу (**4d**) наблюдалась при 40 °С. Этот факт можно объяснить тем, что при низкой температуре молекулы бензотриазола в растворе ДМФА находятся в основном в виде димеров, в которых возможен переход протона от атома азота N¹ одного ассоциата к N² другого. Реакционными центрами в таких димерах могут являться атомы как N¹, так и N². При повышении температуры водородные связи в димере разрушаются (схема 3), и в реакции участвует одна молекула 1*H*-бензотриазола.

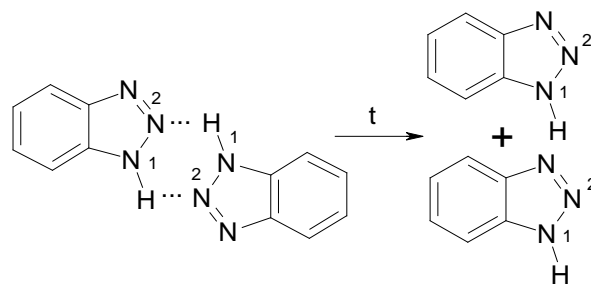


Схема 3. Диссоциация димеров бензотриазола в растворе под действием температуры

Scheme 3. Dissociation of benzotriazole dimers in solution under the influence of temperature

Таким образом, при осуществлении реакции при 40 °С в реакционной массе присутствовали значительные количества как изомера **3d**, так и изомера **4d**. Суммарный выход продуктов через 1,5 ч проведения реакции составил 79%. При увеличении времени реакции до 6 ч изомеры **3d** и **4d** были выделены с выходом 98%. При этом соотношение изомеров практически не изменялось.

Получение других смесей изомерных продуктов **3** и **4** проводили аналогично синтезу **3d** и **4d**. Отличалось только время реакции (табл. 2).

Таблица 2

Влияние природы заместителя в галогенарене **2** на соотношение продуктов реакции S_NAr **3** и **4** [40 °С]
 Table 2. Influence of the nature of the substituent in halogenarene **2** on the ratio of reaction products S_NAr **3** and **4** [40 °С]

R	Время реакции, ч	Σ выход, %	Соотн.* 3 : 4
H (a)	21	94	1 : 0,63
Cl (b)	18	96	1 : 0,59
COOEt(c)	7	98	1 : 0,55
CF ₃ (d)	6	98	1 : 0,52
CN (e)	6	96	1 : 0,41

Примечание: * - соотношение изомеров определялось на основании интегральных значений характеристических сигналов протонов в ¹H ЯМР спектре выделенной смеси продуктов **3** и **4**

Note: * - the ratio of isomers was determined on the basis of the integral values of the characteristic proton signals in the ¹H NMR spectrum of the isolated mixture of products **3** and **4**

Оказалось, что на соотношение образующихся изомерных N-арилпроизводных бензотриазола влияла природа электрофила. С увеличением электроноакцепторных свойств заместителя (R) в нитрогалогенарене **2** селективность по 2-арилзамещенному бензотриазолу **4** уменьшалась. Меньше всего данного продукта образовывалось при взаимодействии бензотриазола (**1**) с 2-нитро-4-хлорбензонитрилом **2e**. Больше всего - в ходе реакции с 1-хлор-2-нитробензолом (**2a**).

Для восстановления полученных смесей нитросоединений **3** и **4** использовали хлорид олова (II). Реакцию проводили в кислой водно-спиртовой среде. Данная восстановительная система ранее нами эффективно была использована для получения аминоаренов [19, 20].

Смесь нитропроизводных бензотриазола **3** и **4** растворяли в изопропанолу при нагревании. Затем к полученному раствору приливали раствор SnCl₂ в HCl. Использовали соляную кислоту 9%, 18% и 36% концентрации.

При восстановлении в *i*-PrOH/9% HCl протекал побочный процесс конденсации промежуточно образующихся нитрозо- и гидросиламинопроизводных. Так из смеси продуктов восстановления нитросоединений **3b** и **4b** было выделено вещество с т.пл. 268-269 °С, имевшее значение *m/z* [M]⁺ 501 Да. С помощью ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии оно было идентифицировано как 1,2-бис[2-(1*H*-бензотриазол-1-ил)-5-хлорфенил]дiazен оксид (**7**) (рис. 1а).

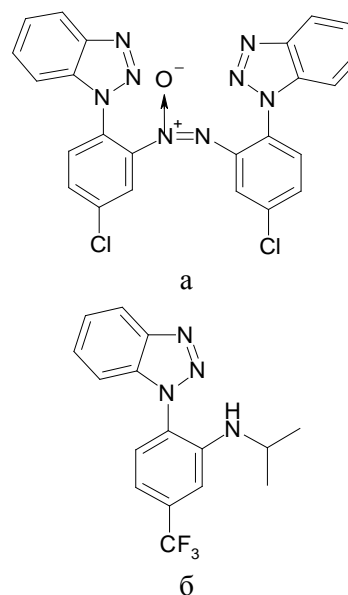


Рис. 1. Побочные продукты, образующиеся при восстановлении N-(2-нитроарил)бензотриазолов хлоридом олова (II) в *i*-PrOH и 9% HCl (а) или 36% HCl (б)

Fig. 1. By-products formed during the reduction of N-(2-nitroaryl)benzotriazoles with tin (II) chloride in *i*-PrOH and 9% HCl (a) or 36% HCl (b)

Использование 36% соляной кислоты способствовало образованию побочного продукта алкилирования аминогруппы спиртом. Это подтверждалось выделением 1-{2-[(пропан-2-ил)амино]-4-(трифторметил)фенил}-1*H*-бензотриазола (**8**) (рис. 1б) из реакционной массы продуктов восстановления смеси нитросоединений **3d** и **4d**.

Не содержащие побочных продуктов реакционные смеси аминсоединений **5** и **6** были получены в системе *i*-PrOH/18% HCl. Суммарный выход аминов **5** и **6** составил 96-99%. Соотношение изомеров **5/6** было примерно такое же, как и в смеси соответствующих восстанавливаемых нитросоединений **3** и **4**. Продуктов изомеризации N-(2-аминоарил)бензотриазолов, как это было отмечено при восстановлении N-(2-нитроарил)бензимидазолов SnCl₂ в кислой водно-спиртовой среде [21-23], не наблюдалось.

Таблица 3

Влияние структуры N-(2-аминоарил)бензотриазолов **5a-e** и **6a-e** на эффективность поглощения УФ излучения

Table 3. The effect of the structure of N-(2-aminoaryl)benzotriazoles **5a-e** and **6a-e** on UV absorption efficiency

Вещество	R	λ (нм)	ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$
1-(2-амино-4-R-фенил)-1H-бензотриазол 5			
5a	H	204	37107
		287	5967
5b	Cl	206	34888
		298	5866
5c	COOEt	203	33757
		287	5840
		339	4683
5d	CF ₃	204	43410
		286	6191
		317	6256
5e	CN	203	36842
		286	6107
		337	6761
2-(2-амино-4-R-фенил)-2H-бензотриазол 6			
6a	H	205	30034
		295	11797
		353	9204
6b	Cl	210	22850
		298	14298
		359	14886
6c	COOEt	203	29229
		304	23156
		375	13232
6d	CF ₃	204	26451
		296	15115
		356	12764
6e	CN	203	25483
		302	20401
		378	14486
UV	P	204	33538
		297	14235
		338	16045

Разделение полученной сухой смеси аминоподпродуктов **5** и **6** проводили кипячением в петролейном эфире, в котором 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолы **6** растворялись, а 1-(2-аминоарил)-1H-бензотриазолы **5** оставались нерастворенными.

Для установления перспективности использования полученных 1- и 2-(2-аминоарил)бензотриазолов в качестве УФ-абсорберов были записаны электронные спектры поглощения. Для сравнения применяли коммерческий светостабилизатор Tinuvin P. Для оценки влияния заместителей в N-арильном фрагменте бензотриазола на способность поглощать УФ излучение использовали 1-(2-

аминофенил)-1H- (**5a**) и 2-(2-аминофенил)-2H-бензотриазолы (**6a**). Значения длин волн максимумов поглощения и рассчитанные коэффициенты молярной экстинкции приведены в табл. 3.

Анализ данных таблицы показал, что все N-(2-аминоарил)производные бензотриазола эффективно поглощали УФ излучение в коротковолновом диапазоне. 1-Замещенные бензотриазолы **5** были более эффективными УФ абсорберами в UVC области, чем 2-арилпроизводные. По этой способности они превосходили Tinuvin P. Наибольшее значение коэффициента молярной экстинкции имело соединение **5d**, содержащее в N-арильном фрагменте трифторметильную группу.

По способности поглощать средневолновое УФ излучение 1-(2-аминоарил)-1H-бензотриазолы **5** значительно уступали соответствующим изомерным веществам **6**. Наличие в 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолах **6b-e** акцепторных заместителей усиливало по сравнению с 2-(2-аминофенил)-2H-бензотриазолом **6a** способность поглощать веществом УФ излучение. Соединения **6b-e** были более эффективными абсорберами ультрафиолета в UVB области, чем Tinuvin P. Из них структуры с R = COOEt (**6c**) и CN (**6e**) в 1,5 раза были более активны по сравнению с коммерческим светостабилизатором.

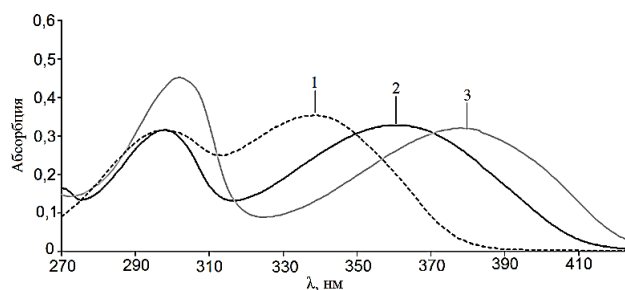


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 1 – Тинувин Р, 2 – **6b**, 3 – **6e**

Fig. 2. Electronic absorption spectra 1 – Tinuvin P, 2 – **6b**, 3 – **6e**

Не для всех полученных 1-(2-аминоарил)-1H-бензотриазолов фиксировались максимумы поглощения в длинноволновой области УФ спектра. С уменьшением электродефицитности молекулы значение коэффициента молярной экстинкции веществ снижалось и соединения с R = Cl (**5b**) и H (**5a**) уже не поглощали ультрафиолетовое излучение в диапазоне 315-400 нм. Более эффективными были 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолы **6a-e**. Максимумы поглощения ультрафиолета А для них находились в чуть более длинноволновой области УФ-спектра, чем для 1-замещенных бензотриазолов и Tinuvin P. По эффективности

2-арилбензотриазолы немного уступали Tinuvin P. Сравнимое с ним значение ϵ имели вещества **6b** (R = Cl) и **6e** (R = CN) (рис. 2).

Таким образом, 1-(2-аминоарил)-1H- и 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолы способны поглощать УФ излучение. При этом 1-(2-аминоарил)-1H-бензотриазолы эффективнее поглощали ультрафиолет С, в то время как 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолы ультрафиолет В и А. По способности абсорбировать UVC лучи 1-(2-аминоарил)-1H-бензотриазолы превосходили коммерческий светостабилизатор Tinuvin P. 2-(2-Аминоарил)-2H-бензотриазолы были более эффективными УФ абсорберами, чем Tinuvin P в средневолновой области УФ спектра. По способности поглощения UVA лучи 2-аминоарилзамещенные бензотриазолы демонстрировали сравнимые с Tinuvin P результаты.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований показано, что 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолы, содержащие электрооакцепторные заместители, эффективно поглощают УФ излучение в диапазоне 290-380 нм. Поэтому поиск новых эффективных фотостабилизаторов из соединений данного класса веществ целесообразен.

Авторы выражают благодарность инженеру-исследователю лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№30) ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН Фахрутдинову Артему Николаевичу за помощь в анализе веществ и полезные обсуждения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors express their gratitude to the research engineer of the Laboratory of Metal-Complex and Nanoscale Catalysts (N 30) N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences to Fakhrutdinov Artem Nikolaevich for his assistance in the analysis of substances and useful discussions.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Bisht P., Pandey K.K., Barshilia H.C.** Photostable transparent wood composite functionalized with an UV-absorber. *Polym. Degrad. Stab.* 2021. V. 189. 109600. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109600.
- Cormack P.A.G., Erdemli O.C., Sankey S.W.** Polymerizable UV absorbers for the UV stabilization of polyesters. I. Design, synthesis and polymerization of a library of UV absorbing monomers. *Arkivoc.* 2021. N 6. P. 148-173. DOI: 10.24820/ark.5550190.p011.575.
- Yousif E., Haddad R.** Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *Springer-Plus.* 2013. V. 2. I. 1. N 398. DOI: 10.1186/2193-1801-2-398.
- Xie F., Zhang T., Bryant P., Kurusingal V., Colwell J.M., Laycock B.** Degradation and stabilization of polyurethane elastomers. *Prog. Polym. Sci.* 2019. V. 90. P. 211-268. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2018.12.003.
- Zhang Y., Naebe M.** Lignin: A review on structure, properties, and applications as a light-colored UV absorber. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. N 4. P. 1427-1442. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06998.
- El-Hiti G.A., Ahmed D.S., Yousif E., Al-Khazrajy O.S., Abdallah M., Alanazi S.A.** Modifications of polymers through the addition of ultraviolet absorbers to reduce the aging effect of accelerated and natural irradiation. *Polymers.* 2021. V. 14. N 1. P. 20. DOI: 10.3390/polym14010020.
- UV StabilizersMarket [Electronic resource]: URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/uv-stabilizer-market-122183376.html>.
- Cui Z., Li X., Wang X., Pei K., Chen W.** Structure and properties of N-heterocycle-containing benzotriazoles as UV absorbers. *J. Mol. Struct.* 2013. V. 1054. P. 94-99. DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.09.045.
- Pijean S., Foster D., Hohenstein E.G.** Excited-state dynamics of a benzotriazole photostabilizer: 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole. *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. N 34. P. 6377-6387. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b04504.
- Kim S., Hwang T.G., Namgoong J.W., Kim H.M., Kim P.J.** Effect of linker moiety on linear dimeric benzotriazole derivatives as highly stable UV absorber for transparent polyimide film. *Dyes Pigm.* 2020. V. 180. P. 108469. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108469.
- Naumov S., Herzog B., Abel B.** Spectra and photorelaxation of hydroxyphenyl-benzotriazole-type UV absorbers: From monomers to nanoparticles. *J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 124. N 4. P. 625-632. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b09883.
- Pospišil J., Nešpurek S.** Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance. *Prog. Polym. Sci.* 2000. V. 25. N 9. P. 1261-1335. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00029-0.
- Merrill J.R., Bennet R.G.** Influence of Intramolecular Hydrogen Bonding on Electronic De-excitation in Amidophenylbenzotriazoles. *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. N 4. P. 1410-1414. DOI: 10.1063/1.1696934.
- Хоанг Д.К., Гайдар С.М., Коноплев В.Е., Ле Д.М., Буй Н.Ф., Фам Ч.Т.** Синтез и свойства 4-((бензотриазол-1-ил)(фенил)метил)морфолина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 39-49.
- Hoang D.Q., Gaidar S.M., Konoplev V.E., Le D.M., Buy N.F., Fam C.T.** Synthesis and properties of 4-((benzotriazole-1-yl)(phenyl)methyl)morpholine. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 2. P. 39-49. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6474.
- Santa Maria M.D., Claramunt R.M., Garcia M.A., Elguero J.** Synthesis, structure, and isomerism of N-2,4-dinitrophenylbenzotriazoles. *Tetrahedron.* 2007. V. 63. N 18. P. 3737-3744. DOI: 10.1016/j.tet.2007.02.083.

16. **Beletskaya I.P., Davydov D.V., Gorovoi M.S., Kardashov S.V.** Selective N(1)-arylation of benzotriazole with activated aryl halides under conditions of phase transfer catalysis. *Russ. Chem. Bull.* 1999. V. 48. N 8. 1533-1536. DOI: 10.1007/BF02496407.
17. **Katritzky A.R., Wu J.** A Simple, Versatile Synthetic Route to N-1-Aryl-, -Heteroaryl-, -Acylmethyl-, -Carboxymethyl- and -Alkyl-benzotriazoles via Regiospecific or Highly Regioselective Substitutions of Benzotriazole. *Synthesis.* 1994. V. 6. P. 597-600. DOI: 10.1055/s-1994-25530.
18. **Smirnov A.V., Abramov I.G., Plakhtinskii V.V., Krasovskaya G.G.** 4-(1-Benzotriazolyl)-5-nitrophthalonitrile as a highly active substrate in aromatic nucleophilic substitution reactions. *Mendeleev Commun.* 2002. V. 12. N 2. P. 72-74. DOI: 10.1070/MC2002v012n02ABEH001538.
19. **Begunov R.S., Valyaeva A.N.** Synthesis of new AB-type monomers for polybenzimidazoles from N-(4,5-dichloro-2-nitrophenyl)acetamide. *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. N 2. P. 140-141. DOI: 10.1016/j.mencom.2015.03.022.
20. **Begunov R.S., Shebunina T.V., Buzina V.A., Fakhrutdinov A.N., Shashkov A.S.** Co-synthesis of 1-(3-amino-pyridin-2-yl)-1H-benzimidazole and 3-(2-aminophenyl)-3H-imidazo[4,5-b]pyridine. *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. N 3. P. 822-825. DOI: 10.1007/s11172-016-1382-3.
21. **Begunov R.S., Shebunina T.V., Yakovleva Y.S., Firgang S.I.** An interesting recyclization in the course of reduction of 1-(2-nitro-4-R-phenyl)-1H-benzimidazoles with tin(II) chloride. *Mendeleev Commun.* 2013. V. 23. N 6. P. 354-355. DOI: 10.1016/j.mencom.2013.11.018.
22. **Begunov R.S., Sokolov A.A., Fakhrutdinov A.N.** Recyclization-isomerization in the reduction of 1-(2-nitro(het)aryl)benzimidazoles. *Chem. Select.* 2020. V. 5. N 12. P. 3544-3550. DOI: 10.1002/slct.201904898.
23. **Бегунов Р.С., Соколов А.А.** Синтез и масс-спектральные характеристики 1-(аминоарил)бензимидазолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 9. С. 12-20. **Begunov R.S., Sokolov A.A.** Synthesis and mass spectrometric characteristics of 1-(aminoaryl)benzimidazoles. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 9. P. 12-20. DOI: 10.6060/ivkkt.20206309.6230.

Поступила в редакцию 19.02.2024

Принята к опубликованию 14.05.2024

Received 19.02.2024

Accepted 14.05.2024