

**БЕНЗОТРИАЗОЛПРОИЗВОДНЫЕ ДИФЕНИЛАМИНА – НОВЫЕ АБСОРБЕРЫ
УФ ИЗЛУЧЕНИЯ****Р.С. Бегунов, А.И. Хлопотинин**

Роман Сергеевич Бегунов (ORCID 0000-0002-4610-9744)*, Александр Игоревич Хлопотинин (ORCID 0000-0003-4179-7418)

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

E-mail: begunov@uniyar.ac.ru*, mouthleg547@gmail.com

С целью разработки УФ поглотителей с улучшенным коэффициентом экстинкции проведена функционализация ранее синтезированных УФ абсорберов - 1-(2-аминофенил)-1Н- и 2-(2-аминофенил)-2Н-бензотриазолов в реакции ароматического нуклеофильного замещения с нитрогалогенаренами с последующим восстановлением полученных нитродифениламинов. Подобраны условия проведения этих реакций, позволяющие синтезировать целевые продукты с высоким выходом. В результате осуществлен синтез 10 новых производных дифениламина, содержащих 1Н- или 2Н-бензотриазольные циклы. Структура полученных полифункциональных соединений установлена с помощью ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. Отнесение сигналов протонов сделано на основании данных $2\text{D } ^1\text{H}-^1\text{H}$ NOESY спектров. Записаны электронные спектры поглощения синтезированных 2-нитро- и 2-аминодифениламинов в диапазоне сканирования 200-700 нм. Все полученные дифениламины значительно эффективнее поглощали УФ излучение в средневолновом диапазоне, чем исходные 1-(2-аминофенил)-1Н- и 2-(2-аминофенил)-2Н-бензотриазолы. Способность поглощать средневолновое УФ излучение зависело как от комбинации различных заместителей в соединении, так и от структуры бензотриазола. Среди изученных дифениламинов наибольшее значение коэффициента молярной экстинкции в области 280-315 нм имели 2-замещенные дифениламины, содержащие 2Н-бензотриазольный цикл. При этом подобные 2-нитродифениламины были эффективнее соответствующих 2-нитропроизводных. В отличие от исходных бензотриазольных производных первичных аминов практически все дифениламины имели максимумы поглощения в длинноволновой области УФ спектра. В то же время ряд дифениламинов полученных на основе 2-(2-аминоарил)-2Н-бензотриазола, были менее эффективными УФ-А абсорберами. Варьирование природы заместителей, например, замена нитрогруппы на аминогруппу и трифторметильной на этоксикарбонильную, позволяло увеличивать коэффициент молярной экстинкции вещества в длинноволновой области спектра.

Ключевые слова: реакция ароматического нуклеофильного замещения, восстановление нитроаренов, ультрафиолетовое излучение, светостабилизаторы, бензотриазолы, 2-замещенные дифениламины

**BENZOTRIAZOLE DERIVATIVES OF DIPHENYLAMINE ARE NEW
UV RADIATION ABSORBERS****R.S. Begunov, A.I. Khlopotinin**

Roman S. Begunov (ORCID 0000-0002-4610-9744)*, Alexander I. Khlopotinin (ORCID 0000-0003-4179-7418)

P. G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya st., 14, Yaroslavl, 150003, Russia

E-mail: begunov@uniyar.ac.ru*, mouthleg547@gmail.com

In order to develop UV absorbers with improved extinction coefficients, previously obtained UV absorbers 1-(2-aminophenyl)-1H- and 2-(2-aminophenyl)-2H-benzotriazoles functionalization was carried out through aromatic nucleophilic substitution reaction with nitrohalogenarenes and

followed reduction of the obtained nitrodiphenylamines. The conditions for these reactions were selected to synthesize target products with high yield. As a result, 10 new diphenylamine derivatives containing 1H- or 2H-benzotriazole cycles were synthesized. The structures of the obtained multifunctional compounds were determined using ^1H , ^{13}C NMR spectroscopy and high-resolution mass spectrometry. The assignment of proton signals is based on data from 2D ^1H - ^1H NOESY spectra. The electronic absorption spectra of synthesized 2-nitro- and 2-aminodiphenylamines in the scanning range of 200-700 nm, were recorded. All the obtained diphenylamines absorbed UV radiation in the medium wavelength range much more efficiently than the initial 1-(2-aminophenyl)-1H- and 2-(2-aminophenyl)-2H-benzotriazoles. The ability to absorb medium-wavelength UV radiation depended both on the combination of various substituents in the compound and on the structure of benzotriazole. Among the studied diphenylamines, the highest value of the molar extinction coefficient in the range of 280-315 nm was 2-substituted diphenylamines containing the 2H-benzotriazole cycle. At the same time, such 2-nitrodiphenylamines were more effective than the corresponding 2-nitro derivatives. In contrast to the initial benzotriazole derivatives of primary amines, almost all diphenylamines had absorption maxima in the long-wavelength region of the UV spectrum. At the same time, a number of diphenylamines based on 2-(2-aminoaryl)-2H-benzotriazole are less effective UV-A absorbers. Varying the nature of the substituents, for example, replacing the nitro group with amino and trifluoromethyl with ethoxycarbonyl, made it possible to increase the molar extinction coefficient of the substance in the long-wavelength region of the spectrum.

Keywords: aromatic nucleophilic substitution reaction, reduction of nitroarenes, ultraviolet radiation, light stabilizers, benzotriazoles, 2-substituted diphenylamines

Для цитирования:

Бегунов Р.С., Хлопотинин А.И. Бензотриазолпроизводные дифениламина – новые абсорберы УФ излучения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 5. С. 112–120. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.7200.

For citation:

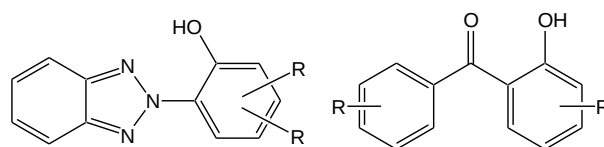
Begunov R.S., Khlopotinin A.I. Benzotriazole derivatives of diphenylamine are new UV radiation absorbers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 5. P. 112–120. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.7200.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимеры находят широкое применение практически во всех областях деятельности человека – машиностроительной и авиакосмической, сельском хозяйстве, медицине, энергетике, робототехнике и т.д. [1-3]. В ходе эксплуатации изделий из синтетических материалов происходит старение и деградация полимеров под действием ультрафиолетового излучения [4-7].

УФ излучение согласно стандарту ISO-DIS-21348 делится на три категории: длинноволновое (УФ-А) – в диапазоне от 315 до 400 нм, средневолновое (УФ-В) – в диапазоне от 280 до 315 нм и коротковолновое (УФ-С), в диапазоне от 200 до 280 нм. Коротковолновая область в основном поглощается озоновым слоем, прежде чем достигает поверхности Земли, поэтому действие излучения УФ-С обычно игнорируется. Излучения УФ-А и УФ-В типов вносят существенный вклад в деструкцию полимеров и поэтому оказывают существенное влияние на свойства изделий [8-9].

Для предотвращения фотодегradации в полимерные материалы вводят УФ-абсорберы. В качестве таких добавок чаще всего используют различные алкильные производные 2-(2H-бензотриазол-2-ил)фенола [10], или *орто*-гидроксibenзофеноны [10, 11] (рис. 1).



2-(2H-бензотриазол-2-ил)фенолы

бензофеноны

Рис. 1. Основные представители УФ-абсорберов

Fig. 1. The main representatives of UV absorbers

Наиболее широко в промышленности применяются бензотриазольные производные фенола. Механизм их ингибирующего действия заключается в поглощении веществом кванта света, в результате чего молекула УФ поглотителя переходит из основного электронного состояния (А) в

возбужденное (**B**) [12] (схема 1). Возбужденное синглетное состояние (**B**) релаксирует в течение ~ 100 фс за счет адиабатического переноса протона на азот триазольного кольца, в результате чего образуется таутомер с переносом протона (**C**), который затем возвращается в основное состояние (**A**) с выделением тепловой энергии. Следует отметить, что среди исследователей нет единого мнения о структуре интермедиата **C** фотохимической реакции [13, 14].

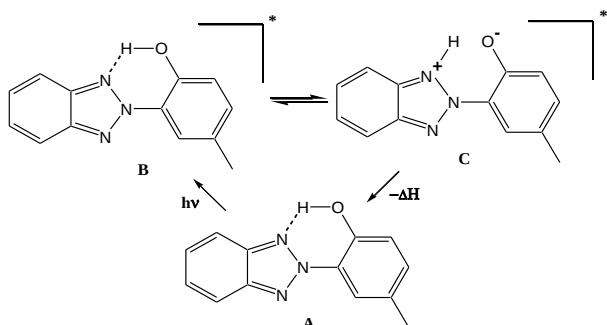


Схема 1. Упрощённая схема механизма переноса протона в возбуждённом состоянии в молекуле Тинувина Р [13]
Scheme 1. Simplified scheme of the mechanism of proton transfer in excited-state in the Tinuvin P molecule [13]

Данные расчета оптимальной геометрии молекул для основной электронной формы (**A**) Тинувина Р и таутомерной с переносом протона (**C**), приведенные в работе [13], показали, что основная электронная форма (**A**) является конформером с наименьшей энергией, что объясняет стабильность цикла с внутримолекулярной водородной связью.

Наличие внутримолекулярной водородной связи также отмечается в производных 2-(2-аминофенил)-2H-бензотриазола [15]. Авторами данной статьи указывается, что преобразование из возбужденного синглетного состояния в основное происходит в сотни раз быстрее у соединений с водородной связью. При этом большая часть энергии фотовозбуждения рассеивается термически внутри синглетной системы.

Поэтому ранее в работе [16] нами была изучена способность 1-(2-аминоарил)-1H- и 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолов поглощать УФ излучение. Оказалось, что 1-(2-аминоарил)-1H-бензотриазолы эффективно поглощали ультрафиолет С, в то время как 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолы – ультрафиолет В и А. По способности поглощать УФ-С лучи 1-(2-аминоарил)-1H-бензотриазолы превосходили коммерческий светостабилизатор Тинувин Р. В то время как 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолы были более эффективными УФ аб-

сорберами, чем Тинувин Р в средневолновой области УФ спектра. По способности поглощения в диапазоне от 315 до 400 нм 2-замещенные бензотриазолы демонстрировали сравнимые с Тинувин Р результаты.

В продолжение этих исследований 1-(2-аминоарил)-1H- и 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолы были модифицированы в ходе реакций N-ариллирования и восстановления и проведена оценка эффективности УФ абсорбции у полученных дифениламинов.

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 – ДМСО- d_6 . При отнесении сигналов протонов в ^1H ЯМР спектрах использовалось данные статьи [17]. Запись двумерных спектров проводили согласно методике [18]. 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 – ацетонитрил. 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.

Для функционализации 1-(2-аминоарил)-1H- **1a,b** и 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазолов **2a** была использована реакция ароматического нуклеофильного замещения с *орто*-нитрогалогенаренами **3a,b**, в ходе которой были получены бензотриазолсодержащие 2-нитродифениламинами **4a-c** и **5a,b**, которые затем были восстановлены до 2-аминопроизводных **6a-c** и **7a,b** (схема 2).

Общая методика синтеза N-[2-(1H-бензотриазол-1-ил)-5-R-фенил]-2-нитро-4-R1-анилина (**4a-c**) и *N*-[2-(2H-бензотриазол-2-ил)-5-R-фенил]-2-нитро-4-R1-анилина (**5a,b**).

К раствору 0,015 моль амина **1** или **2** в 100 мл ДМФА добавляли 3,17 г (0,023 моль) K_2CO_3 и 0,015 моль соответствующего нитрогалогенарена **3**. Реакционную смесь перемешивали при 110 °С 12 ч для синтеза **4a-c** и 15 ч для синтеза **5a,b**. Реакционную смесь выливали в воду. Осадок отфильтровали и перекристаллизовали из изопропанола.

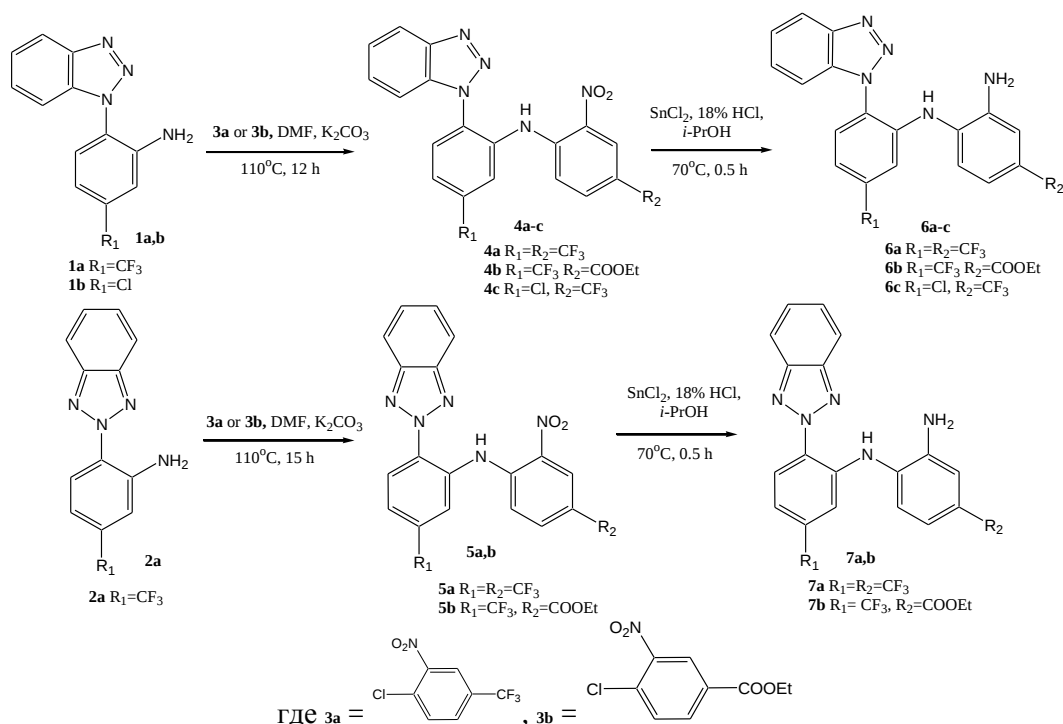


Схема 2. Схема синтеза 2-нитро- и 2-аминодифенламинов, содержащих 1H- или 2H-бензотриазольный циклы
Scheme 2. Synthesis scheme of 2-nitro- and 2-aminodiphenamines containing 1H- or 2H-benzotriazole cycles

N-[2-(1H-бензотриазол-1-ил)-5-(трифторметил)фенил]-2-нитро-4-(трифторметил)анилин (**4a**). Выход 6,5 г (92%). Т.пл. 203-204 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 9,93 (с, 1H, NH), 8,16 (с, 1H, H^6), 8,08 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H, H^3), 8,04 (с, 1H, H^3), 8,02 (д, $J = 9,0$ Гц, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7,97 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H, H^4), 7,73 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H, $\text{H}^{7''}$), 7,58 – 7,47 (м, 2H, H^5 , H^6), 7,41 (т, $J = 7,8$ Гц, 1H, $\text{H}^{5''}$), 6,88 (д, $J = 8,9$ Гц, 1H, H^6). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 144,94, 142,46, 134,41, 134,08, 133,06, 131,94, 131,11 (кв, $J = 2,9$ Гц), 130,84 (кв, $J = 32,4$ Гц), 128,71, 128,60, 125,45 (м), 124,69, 124,06 (м), 123,42 (кв, $J = 272,7$ Гц), 123,21 (кв, $J = 271,1$ Гц), 123,12 (кв, $J = 4,5$ Гц), 119,40, 118,59 (кв, $J = 33,8$ Гц), 118,09, 110,87. HRMS (ESI/TOF) m/z вычислено $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_5\text{O}_2$ 468,3315 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 468,3312.

Этил 4-[2-(1H-бензотриазол-1-ил)-5-(трифторметил)анилино]-3-нитробензоат (**4b**). Выход 6,4 г (91%). Т.пл. 192-196 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 10,00 (с, 1H, NH), 8,28 (с, 1H, H^2), 8,15 (с, 1H, H^6), 8,08 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H, H^3), 8,01 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7,97 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H, H^4), 7,74 (д, $J = 8,2$ Гц, 1H, $\text{H}^{7''}$), 7,68 (д, $J = 9,0$ Гц, 1H, H^6), 7,53 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H, $\text{H}^{6''}$), 7,40 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H, $\text{H}^{5''}$), 6,79 (д, $J = 8,9$ Гц, 1H, H^5), 4,24 (кв, $J = 7,1$ Гц, 2H, CH_2), 1,26 (т, $J = 7,1$ Гц, 3H, CH_3). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 163,50, 144,77, 142,74, 134,60, 134,23, 133,89, 133,17, 131,84, 130,66 (кв, $J = 32,8$ Гц), 128,47, 128,34, 126,81, 124,95 (кв, $J = 3,7$ Гц),

124,41, 123,76 (кв, $J = 3,8$ Гц), 123,21 (кв, $J = 273,1$ Гц), 119,82, 119,21, 116,75, 110,60, 60,62, 13,76. HRMS (ESI/TOF) m/z вычислено $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_4$ 472,3961 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 472,3958.

N-[2-(1H-бензотриазол-1-ил)-5-хлорфенил]-2-нитро-4-(трифторметил)анилин (**4c**). Выход 6,1 г (93%). Т.пл. 178-181 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 9,79 (с, 1H, NH), 8,05 (с, 1H, H^3), 8,01 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7,88 (с, 1H, H^6), 7,87 (д, $J = 6,0$ Гц, 1H, H^3), 7,71 – 7,65 (м, 2H, H^4 , $\text{H}^{7''}$), 7,58 – 7,49 (м, 2H, H^5 , H^6), 7,40 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H, $\text{H}^{5''}$), 6,95 (д, $J = 8,9$ Гц, 1H, H^6). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 144,86, 142,60, 135,06, 134,79, 132,85, 132,21, 131,21 (кв, $J = 3,5$ Гц), 129,93, 129,15, 128,45, 127,87, 127,41, 124,56, 123,22 (кв, $J = 271,2$ Гц), 123,17 (кв, $J = 4,3$ Гц), 119,35, 118,51 (кв, $J = 33,8$ Гц), 118,28, 110,79. HRMS (ESI/TOF) m/z вычислено $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{ClF}_3\text{N}_5\text{O}_2$ 434,7785 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 434,7781.

N-[2-(2H-бензотриазол-2-ил)-5-(трифторметил)фенил]-2-нитро-4-(трифторметил)анилин (**5a**). Выход 6,4 г (91%). Т.пл. 167-172 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 11,11 (с, 1H, NH), 8,39 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H, H^3), 8,33 (д, $J = 2,3$ Гц, 1H, H^3), 8,15 (д, $J = 1,8$ Гц, 1H, H^6), 7,99 (дд, $J = 6,6, 3,0$ Гц, 2H, $\text{H}^{4''}, 7''$), 7,82 (дд, $J = 8,6, 2,0$ Гц, 1H, H^4), 7,78 (дд, $J = 9,1, 2,3$ Гц, 1H, H^5), 7,55 (дд, $J = 6,6, 3,0$ Гц, 2H, $\text{H}^{5''}, 6''$), 7,47 (д, $J = 9,0$ Гц, 1H, H^6). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 144,78, 142,85, 135,80, 133,59,

132,34, 131,15 (кв, $J = 2,9$ Гц), 130,82 (кв, $J = 32,4$ Гц), 129,08, 128,33, 127,65, 125,40, 124,47, 122,88 (кв, $J = 272,7$ Гц), 122,68 (кв, $J = 271,1$ Гц), 122,41 (кв, $J = 4,5$ Гц), 120,47, 120,14, 119,32, 118,74, 118,59 (кв, $J = 33,8$ Гц). HRMS (ESI/TOF) m/z вычислено $C_{20}H_{12}F_6N_5O_2$ 468,3315 $[M+H]^+$, найдено 468,3311.

Этил 4-[2-(2H-бензотриазол-2-ил)-5-(трифторметил)анилино]-3-нитробензоат (5b). Выход 6,4 г (90%). Т.пл. 179-182 °С. 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ 11,17 (с, 1H, NH), 8,57 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H, H^2), 8,39 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H, H^3), 8,11 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H, H^6), 7,99 (дд, $J = 6,6, 3,0$ Гц, 2H, $H^{4'',7''}$), 7,95 (д, $J = 9,4$ Гц, 1H, H^6), 7,81 (дд, $J = 7,9, 1,9$ Гц, 1H, H^4), 7,55 (дд, $J = 6,3, 2,7$ Гц, 2H, $H^{5'',6''}$), 7,40 (д, $J = 8,9$ Гц, 1H, H^5), 4,29 (кв, $J = 7,2$ Гц, 2H, CH_2), 1,30 (т, $J = 7,1$ Гц, 3H, CH_3). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $DMCO-d_6$) δ 164,51, 144,94, 143,30, 136,19, 135,94, 135,59, 134,81, 133,75, 131,20 (кв, $J = 32,5$ Гц), 128,99, 128,22, 127,59, 126,03, 125,41, 122,80 (кв, $J = 3,8$ Гц), 122,39 (кв, $J = 273,1$ Гц), 121,97, 118,72, 118,29, 110,34, 61,62, 14,71. HRMS (ESI/TOF) m/z вычислено $C_{22}H_{17}F_3N_5O_4$ 472,3961 $[M+H]^+$, найдено 472,3963.

Общая методика синтеза N-[2-(1H-бензотриазол-1-ил)-5-R-фенил]-2-амино-4-R1-анилина (6a-c) и N-[2-(2H-бензотриазол-2-ил)-5-R-фенил]-2-амино-4-R1-анилина (7a,b).

К раствору 0,01 моль нитросоединения **4** или **5** в 100 мл изопропанола при 70 °С при перемешивании вносили раствор 9 г (0,04 моль) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 50 мл 18% HCl. Через 0,5 ч изопропанол упаривали. После этого реакционную массу охлаждали, обрабатывали NH_4OH до pH = 8 и экстрагировали горячим хлороформом ($\Sigma = 250$ мл). После отгонки хлороформа получали аминсоединения **6** или **7**, которые чистили перекристаллизацией в этаноле.

N-[2-(1H-бензотриазол-1-ил)-5-(трифторметил)фенил]-2-амино-4-(трифторметил)анилин (6a). Выход 4,1 г (94%). Т.пл. 170-173 °С. 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ 8,14 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H, H^4), 7,77 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H, H^7), 7,68 (д, $J = 8,1$ Гц, 1H, H^3), 7,56 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H, H^6), 7,52 (с, 1H, NH), 7,45 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H, H^5), 7,33 (д, $J = 8,2$ Гц, 1H, H^4), 7,07 – 7,02 (м, 2H, H^6 , H^6), 6,98 (с, 1H, H^3), 6,73 (д, $J = 8,1$ Гц, 1H, H^5), 5,28 (с, 2H, NH_2). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $DMCO-d_6$) δ 145,37, 142,92, 140,66, 132,96, 130,82 (кв, $J = 31,7$ Гц), 129,44, 128,53, 128,18, 126,6, 125,63 (кв, $J = 31,3$ Гц), 124,50 (кв, $J = 271,7$ Гц), 124,29, 123,95, 123,81 (кв, $J = 272,7$ Гц), 119,45, 115,53 (кв, $J = 3,9$ Гц), 113,35 (кв, $J = 3,9$ Гц), 112,50 (кв, $J = 4,3$ Гц), 111,39, 111,16 (кв, $J = 4,1$ Гц).

HRMS (ESI/TOF) m/z вычислено $C_{20}H_{14}F_6N_5$ 438,3485 $[M+H]^+$, найдено 438,3481.

Этил 3-амино-4-[2-(1H-бензотриазол-1-ил)-5-(трифторметил)анилино]бензоат (6b). Выход 4,0 г (92%). Т.пл. 178-181 °С. 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ 8,14 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H, H^4), 7,75 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H, H^7), 7,69 (д, $J = 8,2$ Гц, 1H, H^3), 7,56 (т, $J = 7,7$ Гц, 1H, H^6), 7,53 (с, 1H, NH), 7,45 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H, H^5), 7,34 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H, H^4), 7,32 (д, $J = 1,7$ Гц, 1H, H^2), 7,11 (с, 1H, H^6), 7,06 (дд, $J = 8,2, 1,7$ Гц, 1H, H^5), 6,97 (д, $J = 8,2$ Гц, 1H, H^6), 5,09 (с, 2H, NH_2), 4,23 (кв, $J = 7,1$ Гц, 2H, CH_2), 1,28 (т, $J = 7,1$ Гц, 3H, CH_3). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $DMCO-d_6$) δ 165,76, 145,34, 141,86, 140,38, 132,88, 130,73 (кв, $J = 31,7$ Гц), 129,87, 129,34, 128,17, 126,94, 126,14, 124,27, 123,81 (кв, $J = 272,8$ Гц), 122,51, 122,45, 119,44, 117,59, 115,80 (м), 113,92 (м), 111,32, 60,22, 14,22. HRMS (ESI/TOF) m/z вычислено $C_{22}H_{19}F_3N_5O_2$ 442,4132 $[M+H]^+$, найдено 442,4134.

N-[2-(1H-бензотриазол-1-ил)-5-хлорфенил]-2-амино-4-(трифторметил)анилин (6c). Выход 3,7 г (92%). Т.пл. 191-194 °С. 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ 8,13 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H, H^4), 7,72 (д, $J = 8,3$ Гц, 1H, H^7), 7,55 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H, H^6), 7,49 – 7,41 (м, 2H, H^3 , H^5), 7,32 (с, 1H, NH), 7,09 – 7,02 (м, 2H, H^6 , H^4), 6,98 (с, 1H, H^3), 6,78 (д, $J = 1,8$ Гц, 1H, H^6), 6,75 (д, $J = 8,2$ Гц, 1H, H^5), 5,25 (с, 2H, NH_2). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $DMCO-d_6$) δ 145,30, 142,89, 141,52, 135,05, 133,20, 129,86, 128,77, 128,01, 125,54 (кв, $J = 31,2$ Гц), 124,51 (кв, $J = 271,7$ Гц), 124,13, 122,57, 119,37, 118,97, 116,23, 112,58, 112,53, 111,19, 11,14. HRMS (ESI/TOF) m/z вычислено $C_{19}H_{14}ClF_3N_5$ 404,7956 $[M+H]^+$, найдено 404,7953.

N-[2-(2H-бензотриазол-2-ил)-5-(трифторметил)фенил]-2-амино-4-(трифторметил)анилин (7a). Выход 4,1 г (93%). Т.пл. 159-161 °С. 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ 9,03 (с, 1H, NH), 8,37 (д, $J = 8,5$ Гц, 1H, H^3), 8,08 (дд, $J = 6,6, 3,0$ Гц, 2H, $H^{4'',7''}$), 7,57 (дд, $J = 6,6, 3,0$ Гц, 2H, $H^{5'',6''}$), 7,30 (д, $J = 8,3$ Гц, 2H, $H^{6,4}$), 7,12 (д, $J = 2,1$ Гц, 1H, H^3), 6,98 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H, H^6), 6,89 (дд, $J = 8,6, 2,0$ Гц, 1H, H^5), 5,53 (с, 2H, NH_2). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $DMCO-d_6$) δ 145,16, 144,20, 139,19, 130,68 (кв, $J = 31,6$ Гц), 130,52, 128,93, 128,57, 128,11, 127,58 (кв, $J = 31,2$ Гц), 127,1, 126,88, 126,46, 126,24, 125,75 (кв, $J = 31,3$ Гц), 123,41 (кв, $J = 272,7$ Гц), 118,71, 115,02, 113,31, 112,64, 112,14. HRMS (ESI/TOF) m/z вычислено $C_{20}H_{14}F_6N_5$ 438,3485 $[M+H]^+$, найдено 438,3479.

Этил 3-амино-4-[2-(1H-бензотриазол-1-ил)-5-(трифторметил)анилино]бензоат (7b). Выход 4,2 г (94%). Т.пл. 187-190 °С. 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ 9,06 (с, 1H, NH), 8,36 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H,

$H^{3'}$), 8,08 (дд, $J = 6,6, 3,0$ Гц, 2H, $H^{4'',7''}$), 7,56 (дд, $J = 6,7, 3,1$ Гц, 2H, $H^{5'',6''}$), 7,48 (д, $J = 1,5$ Гц, 1H, H^2), 7,28 (дд, $J = 9,0, 2,3$ Гц 1H, $H^{4'}$), 7,23 (м, 2H, $H^{5,6}$), 7,04 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H, $H^{6'}$), 5,36 (с, 2H, NH_2), 4,27 (кв, $J = 7,1$ Гц, 2H, CH_2), 1,31 (т, $J = 7,1$ Гц, 3H, CH_3). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $DMCO-d_6$) δ 166,45, 144,22, 138,98, 130,64 (кв, $J = 31,6$ Гц), 133,14, 130,18, 129,37, 129,04, 128,8, 128,58, 128,15, 126,24, 125,77, 125,56, 123,07 (кв, $J = 272,8$ Гц), 118,72, 118,36, 116,85, 115,11, 112,94, 61,07, 14,90. HRMS (ESI/TOF) m/z вычислено $C_{22}H_{19}F_3N_5O_2$ 442,4132 $[M+H]^+$, найдено 442,4131.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении синтеза **4a-c** и **5a,b** (схема 2) оказалось, что аминосоединения **1a,b** и **2a** являлись слабыми нуклеофилами. Поэтому реакция ароматического нуклеофильного замещения протекала при 110 °C в течение 12 ч при использовании анилинов **1a,b**, содержащих 1H-бензотриазольный цикл, и 15 ч с анилином **2a** с 2H-бензотриазольным циклом.

Строение нитродифениламинов **4a-c** и **5a,b** было доказано с помощью 1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. Эти же методы использовались для идентификации аминопроductов **6a-c** и **7a,b**. Отнесение сигналов протонов сделано на основании данных 2D 1H - 1H NOESY спектров.

На рис. 2 представлены фрагменты 1H ЯМР спектров соединений **4a** (рис. 2a) и **5a** (рис. 2б). В спектрах данных веществ присутствовали сигналы от 10 ароматических протонов в области 6,88–8,16 м.д. для **4a** и 7,47–8,39 м.д. для **5a**, а также сигнал от протона NH-группы в области 9–11 м.д., характерной для 2-нитродифениламинов [19, 20]. Следует отметить, что NH протон соединения **5a**, содержащего 2H-бензотриазольный цикл, был более дезэкранирован (11,11 м.д.) по сравнению с изомером **4a** (9,93 м.д.).

Схожий вид и порядок выхода сигналов протонов был характерен и для других синтезированных нитропроизводных дифениламина **4** и **5**.

Восстановление 2-нитродифениламинов **4a-c** и **5a,b** проводили $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в смеси изопропанола и 18%-ной HCl. Использование данной восстанавливающей системы позволяло нам ранее эффективно получать аминарены без протекания побочных процессов [16, 21]. Реакцию проводили при 70 °C 0,5 ч. Выход 2-аминопродуктов **6** и **7** составил 92–94%.

При изучении данных 1H ЯМР спектров аминопроductов **6** и **7** было отмечено, что сигнал

протона NH группы соединений **6** также как и у других 2-аминодифениламинов [22, 23] смещался в область сильного поля 7,32–7,52 м.д. (например, рис. 3a). В то же время сигнал данного протона аминопроductов **7** выходил в слабополюной области спектра при более 9 м.д. (например, рис. 3б). Данный факт свидетельствовал о наличии сильной внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода NH группы и эндоциклическим атомом азота $N^{1''}$ ($N^{3''}$) 2H-бензотриазольного цикла.

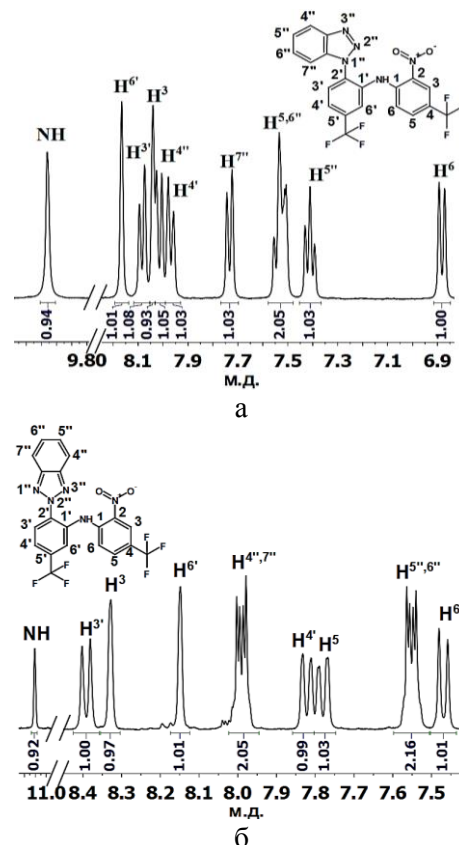


Рис. 2 Фрагменты 1H ЯМР спектров N-[2-(1H-бензотриазол-1-ил)-5-(трифтометил)фенил]-2-нитро-4-(трифтометил)анилина (**4a**) (рис. 2a) и N-[2-(2H-бензотриазол-2-ил)-5-(трифтометил)фенил]-2-нитро-4-(трифтометил)анилин (**5a**) (рис. 2б)

Fig. 2 Fragments of 1H NMR spectra of N-[2-(1H-benzotriazole-1-yl)-5-(trifluoromethyl)phenyl]-2-nitro-4-(trifluoromethyl)aniline (**4a**) (fig. 2a) and N-[2-(2H-benzotriazole-2-yl)-5-(trifluoromethyl)phenyl]-2-nitro-4-(trifluoromethyl)aniline (**5a**) (fig. 2b)

Для оценки эффективности выбранной стратегии функционализации 1-(2-аминофенил)-1H- (**1**) и 2-(2-аминофенил)-2H-бензотриазолов (**2**) с целью получения УФ поглотителей с улучшенным коэффициентом молярной экстинкции, характеризующим насколько сильно молекула поглощает свет при определенной длине волны, были записаны электронные спектры поглощения дифенилами-

нов, содержащих 1*H*- (соед. **4** и **6**) или 2*H*-бензотриазольный цикл (соед. **5** и **7**). Для сравнения использовались ранее полученные данные об УФ поглощении соответствующих *орто*-бензотриазольных производных анилина **1** и **2**. Значения длин волн максимумов поглощения и рассчитанные коэффициенты молярной экстинкции приведены в таблице.

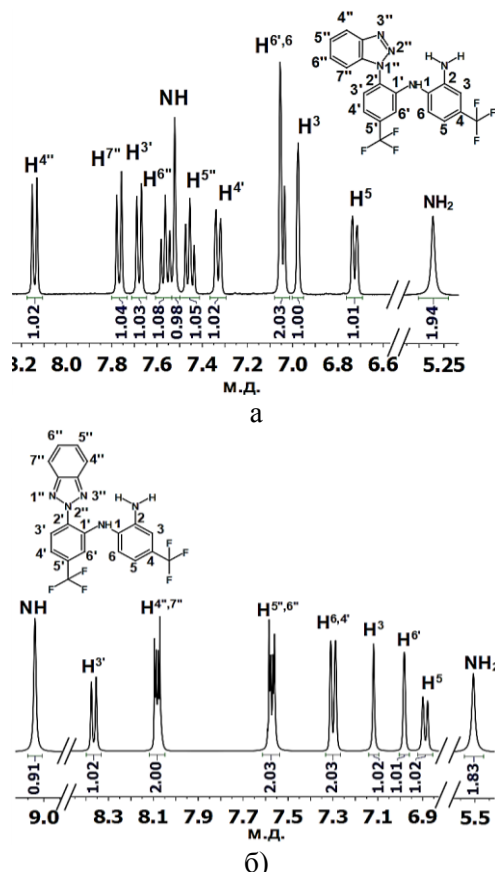


Рис. 3 Фрагменты ^1H ЯМР спектров N-[2-(1*H*-бензотриазол-1-ил)-5-(трифторметил)фенил]-2-амино-4-(трифторметил)анилина (**6a**) (рис. 3а) и N-[2-(2*H*-бензотриазол-2-ил)-5-(трифторметил)фенил]-2-амино-4-(трифторметил)анилин (**7a**) (рис. 3б)

Fig. 3 Fragments of ^1H NMR spectra of N-[2-(1*H*-benzotriazole-1-yl)-5-(trifluoromethyl)phenyl]-2-amino-4-(trifluoromethyl)aniline (**6a**) (fig. 3a) and N-[2-(2*H*-benzotriazole-2-yl)-5-(trifluoromethyl)phenyl]-2-amino-4-(trifluoromethyl)aniline (**7a**) (fig. 3b)

Анализ данных таблицы показал, что все полученные дифениламины **4-7** эффективнее поглощали УФ излучение в средневолновом диапазоне, чем исходные бензотриазольные производные анилина **1** и **2**. При этом большее увеличение светопоглощения, примерно в 2-3 раза по сравнению с исходными соответствующими первичными аминами **1**, наблюдалось у вторичных аминов **4** и **6** (рис. 4).

Таблица

Поглощение УФ-А и УФ-В излучения N-(2-аминоарил)бензотриазолами **1** и **2** и производными дифениламина **4-7**

Table. The absorption of UV-A and UV-B radiation by N-(2-aminoaryl)benzotriazole **1** and **2** and diphenylamine derivatives **4-7**

Вещество	R1	R2	λ (нм)	ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
1-(2-NH ₂ -4-CF ₃ -фенил)-1 <i>H</i> -бензотриазол 1a , нитро- 4a,b и аминодифениламины 6a,b на его основе				
1a	CF ₃	-	286	6191
			317	6256
4a	CF ₃	CF ₃	278	19490
			389	5407
4b	CF ₃	COOEt	292	19503
			388	5383
6a	CF ₃	CF ₃	279	11074
			312	9446
6b	CF ₃	COOEt	289	11733
			333	9844
1-(2-NH ₂ -4-Cl-фенил)-1 <i>H</i> -бензотриазол 1b , нитро- 4c и аминодифениламины 6c на его основе				
1b	Cl	-	298	5866
4c	Cl	CF ₃	282	14662
			390	5161
6c	Cl	CF ₃	279	18668
			311	16490
2-(2-амино-4-CF ₃ -фенил)-2 <i>H</i> -бензотриазол 2a , нитро- 5a,b и аминодифениламины 7a,b на его основе				
2a	CF ₃	-	296	15115
			356	12764
5a	CF ₃	CF ₃	290	22884
			395	6039
5b	CF ₃	COOEt	297	24264
			371	6589
7a	CF ₃	CF ₃	299	14440
			389	8404
7b	CF ₃	COOEt	295	20193
			347	12586

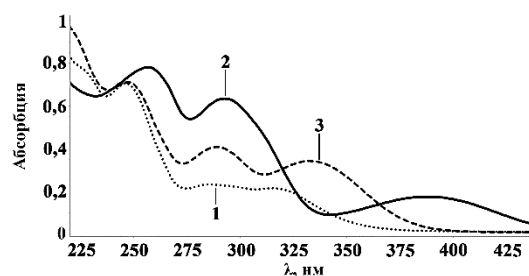


Рис. 4. Электронные спектры поглощения соединений **1 – 1a**, **2 – 4b**, **3 – 6b**

Fig. 4. Electronic absorption spectra of compounds **1 – 1a**, **2 – 4b**, **3 – 6b**

Способность поглощать средневолновое УФ излучение зависело как от комбинации раз-

личных заместителей в соединении, так и от структуры бензотриазола. Так, среди изученных дифениламинов наибольшее значение коэффициента молярной экстинкции в области 280-315 нм имели вещества **5** и **7** с 2*H*-бензотриазольным циклом. При этом 2-нитродифениламины **5a,b** были эффективнее соответствующих 2-аминопроизводных **7a,b**.

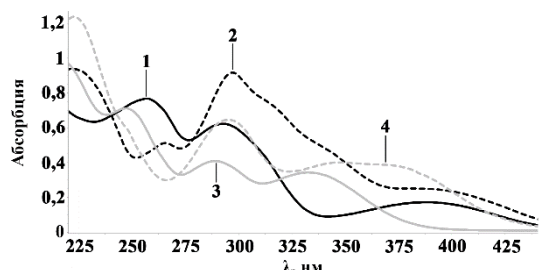


Рис. 5. Электронные спектры поглощения соединений 1 – **4b**, 2 – **5b**, 3 – **6b**, 4 – **7b**

Fig. 5. Electronic absorption spectra of compounds 1 – **4b**, 2 – **5b**, 3 – **6b**, 4 – **7b**

В предыдущем исследовании [16] нами отмечалось, что не для всех 1-(2-аминоарил)-1*H*-бензотриазолов, в том числе и соединений **1a,b**, фиксировались максимумы поглощения в длинноволновой области УФ спектра. В УФ спектрах продуктов *N*-арилирования данных веществ такие пики появились. Это свидетельствовало об абсорбции 1*H*-бензотриазольными производными дифениламина **4** и **6** УФ-А лучей. Некоторые продукты функционализации 2-(2-аминоарил)-2*H*-бензотриазола **2a** были менее эффективными абсорберами ультрафиолета в УФ-А области, чем исходный первичный амин. Сравнимое с ним значение ϵ имел 2-аминодифениламин **7b**, содержащий этоксикарбонильную группу.

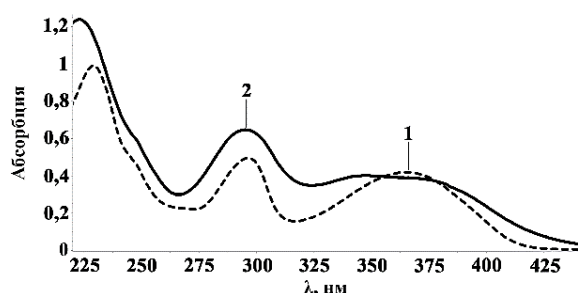


Рис. 6. Электронные спектры поглощения соединений 1 – **2a**, 2 – **7b**

Fig. 6. Electronic absorption spectra of compounds 1 – **2a**, 2 – **7b**

Таким образом, дифениламины, полученные в ходе функционализации 1-(2-аминоарил)-1*H*- и 2-(2-аминоарил)-2*H*-бензотриазолов, значительно сильнее последних поглощали средневолно-

вое УФ излучение. В УФ спектрах продуктов *N*-арилирования 1-(2-аминоарил)-1*H*-бензотриазолов, в отличие от аминсубстратов фиксировались максимумы поглощения в УФ-А области. В то же время ряд дифениламинов, полученных на основе 2-(2-аминоарил)-2*H*-бензотриазола, были менее эффективными УФ-А абсорберами. Варьирование природы заместителей, например, замена нитрогруппы на аминогруппу и трифторметильной на этоксикарбонильную, увеличивавшую количество кратных связей в молекуле, позволяло повысить коэффициент молярной экстинкции вещества в длинноволновой области спектра.

ВЫВОДЫ

В результате выполненных исследований показано, что при *N*-арилировании 1-(2-аминоарил)-1*H*- и 2-(2-аминоарил)-2*H*-бензотриазолов был получен ряд новых потенциальных УФ поглотителей с улучшенным коэффициентом молярной экстинкции в средневолновой области УФ спектра. Синтезированные вещества также обладали способностью поглощать УФ излучение при длине волны 315-400 нм. Поэтому дальнейшее проведение работ по функционализации *орто*-бензотриазольных производных анилина является перспективной стратегией для разработки новых эффективных фотостабилизаторов.

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

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

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Zolkin A.L., Galanskiy S.A., Kuzmin A.M. Perspectives for use of composite and polymer materials in aircraft construction. *IOP Conf. Ser.: Mat. Sc. Eng.* 2021. V. 1047. N 1. P. 1-7. DOI: 10.1088/1757-899X/1047/1/012023.
2. Startsev O., Krotov A., Mashinskaya G. Climatic ageing of organic fiber reinforced plastics: water effect. *Int. J. Polym. Mat. Polym. Biomat.* 1997. V. 37. N 3-4. P. 161-171. DOI: 10.1080/00914039708031483.
3. Oladele I.O., Omotosho T.F., Adediran A.A. Polymer-based composites: an indispensable material for present and future applications. *Int. J. Polym. Sci.* 2020. N 1. P. 1-12. DOI: 10.1155/2020/8834518.
4. Lu T., Solis-Ramos E., Yi Y., Kumosa M. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. *Polym. Deg. Stab.* 2018. V. 154. P. 203-210. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.004.
5. Wypych G. Handbook of UV degradation and stabilization. Elsevier. 2020. 518 p.

6. **Rabek J.F.** Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods. Springer Science & Business Media. 2012. 664 p.
7. **Bracco P., Costa L., Luda M. P., Billingham N.** A review of experimental studies of the role of free-radicals in polyethylene oxidation. *Polym. Deg. Stab.* 2018. V. 155. P. 67-83. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.011.
8. **Lu T., Solis-Ramos E., Yi Y. B., Kumosa M.** Synergistic environmental degradation of glass reinforced polymer composites. *Polym. Deg. Stab.* 2016. V. 131. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.06.025.
9. **Muzata T.S., Gebrekrstos A., Orasugh J.T., Ray S.S.** An overview of recent advances in polymer composites with improved UV-shielding properties. *J. App. Polym. Sci.* 2023. V. 140. N 14. P. 1-31. DOI: 10.1002/app.53693.
10. **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. 1-16. DOI: 10.3390/polym14010020.
11. **Huang Z., Ding A., Guo H., Lu G., Huang X.** Construction of nontoxic polymeric UV-absorber with great resistance to UV-photoaging. *Sci. Rep.* 2016. V. 6. N 1. P. 1-12. DOI: 10.1038/srep25508.
12. **Pospíšil J., Nešpůrek 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.
13. **Paul B.K., Guchhait N.** A computational insight into the photophysics of a potent UV absorber Tinuvin P: Critical evaluation of the role of charge transfer interaction and topological properties of the intramolecular hydrogen bonding. *Comp. Theor. Chem.* 2011. V. 966. N 1-3. P. 250-258. DOI: 10.1016/j.comptc.2011.03.011.
14. **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.
15. **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.
16. **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. **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 [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 11. P. 86-94. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7070.
17. **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.
18. **Бегунов Р.С., Фахрутдинов А.Н., Соколов А.А., Савина Л.И., Башков Н.Е.** ¹H ЯМР спектральные характеристики пиридо[1,2-а]бензимидазола и его производных. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 5. С. 43-53. **Begunov R.S., Fakhrutdinov A.N., Sokolov A.A., Savina L.I., Bashkov N.E.** ¹H NMR spectral characteristics of pyrido[1,2-a]benzimidazole and its derivatives. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 5. P. 43-53. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6971.
19. **Elliot M.S., Smith F.J., Fraser A.M.** Synthetic procedures yielding targeted nitro and nitroso derivatives of the propellant stabilisers diphenylamine, N-Methyl-4-nitroaniline, and N, N'-Diethyl-N,N'-diphenylurea. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2000. V. 25. N 1. P. 31-36. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4087(200001)25:1<31::AID-PREP31>3.0.CO;2-Z.
20. **Li H., Guan A., Huang G., Liu C. L., Li Z., Xie Y., Lan J.** Design, synthesis and structure-activity relationship of novel diphenylamine derivatives. *Bioorg. Med. Chem.* 2016. V. 24. N 3. P. 453-461. DOI: 10.1016/j.bmc.2015.09.032
21. **Богданова Д.М., Савина Л.И., Бегунов Р.С.** Ориентация моновосстановления динитропроизводных бензофенона. *От хим. к техн. шаг за шагом.* 2023. Т. 4. № 1. С. 43-50. DOI: 10.52957/27821900_2023_01_43. **Bogdanova D.M., Savina L.I., Begunov R.S.** Orientation of benzophenone dinitro derivatives mono-reduction. *Ot Khim. K Tekh. Shag za Sagom.* 2023. V. 4. N 1. P. 117-123 DOI: 10.52957/27821900_2023_01_117.
22. **Sharafi-Kolkeshvandi M., Nematollahi D., Nikpour F., Salahifar E.** Electrochemical synthesis of 1-N-phenyl-4-(sulfonyl)benzene-1,2-diamine derivatives: a mild and regioselective protocol. *New J. Chem.* 2016. V. 40. N 6. P. 5442-5447. DOI: 10.1039/C5NJ03514G.
23. **Boszczyk W., Latowski T.** Photochemical reactions of primary aromatic amines with chloromethanes in solution. II. The products and mechanisms of partial reactions of aniline in tetrachloromethane, chloroform and dichloromethane. *Z. Naturforsch. B.* 1989. V. 44. N 12. P. 1589-1592. DOI: 10.1515/znb-1989-1221.

Поступила в редакцию 28.12.2024

Принята к опубликованию 13.02.2025

Received 28.12.2024

Accepted 13.02.2025