

На правах рукописи

Васин Владимир Сергеевич

**Синтез и физико-химические свойства
производных
2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-
карбоновой кислоты**

02.00.03 – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре технологии тонкого органического синтеза и химии красителей Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Первалов Валерий Павлович,
заведующий кафедрой технологии тонкого органического синтеза и химии красителей
Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кобраков Константин Иванович,
заведующий кафедрой органической химии
Московский государственный университет дизайна
и технологии

кандидат химических наук
Львов Андрей Геннадьевич,
младший научный сотрудник лаборатории
гетероциклических соединений №3
Институт органической химии имени
Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное
предприятие «Государственный научный центр
«НИОПИК»

Защита состоится «12» февраля 2016 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.04 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева. Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте ВАК

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.04

Пожарская (Кондратова) Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Производные 2-фенил-2*H*-бензотриазола представляют большой практический интерес. Алкилзамещенные 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола являются эффективными УФ-абсорберами и светостабилизаторами полимерных материалов и косметологических композиций. Имеются данные о возможности использования замещенных 2*H*-бензотриазола в области фармакологии.

Производные 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола обладают свойствами лигандов. Указывается на возможность использования их металлокомплексов в качестве катализаторов полимеризации и элементов электролюминесцентных приборов. Комплексы на основе замещенных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола обладают значительно большей фотостабильностью, чем исходные лиганды.

Фактически незатронутой является тема влияния строения замещенных 2-арил-2*H*-бензотриазола на прочность образующихся комплексов. Не объяснено влияние заместителей на спектрально-люминесцентные свойства данного класса соединений, не изучалась возможность их применения в качестве элементов оптических сенсоров, способных реагировать на присутствие различных катионов металлов в растворе.

Цель работы. Расширение ряда производных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты, изучение спектрально-люминесцентных и комплексообразующих свойств полученных соединений.

Научная новизна. Установлены ранее неизвестные особенности химических превращений производных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты, позволившие получить ряд новых соединений данного класса.

На примере 6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты было показано, что молекула 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты имеет плоское строение, при этом карбоксигруппа не препятствует ВМВС с участием гидроксила.

Изучена и объяснена зависимость спектральных и комплексообразующих свойств производных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты от модификации кислотных групп, а также заместителей в фенильном и бензотриазольном фрагментах.

Практическая значимость. Разработанные методики синтеза и химических превращений, а также установленные зависимости спектральных и

комплексообразующих свойств производных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты от строения молекулы позволяют в дальнейшем разрабатывать оптические сенсоры на основе соединений данного класса для эффективного качественного и количественного определения катионов двухвалентных металлов в растворах.

Личный вклад автора заключается в выполнении всех этапов диссертационной работы, от постановки цели и задач исследования, планирования и проведения эксперимента до обсуждения полученных результатов, формулирования выводов и написания статей.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на VII Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии (Москва, 2011); Всероссийской конференции «Органический синтез: химия и технология» (Екатеринбург, 2012); Первой и третьей всероссийской научной конференции (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2011 и 2014)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 работ: 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 5 докладов конференций различных уровней.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 155 страницах машинописного текста и состоит из литературного обзора, обсуждения результатов исследования, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы из 120 наименований, содержит 7 таблиц, 43 рисунка и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

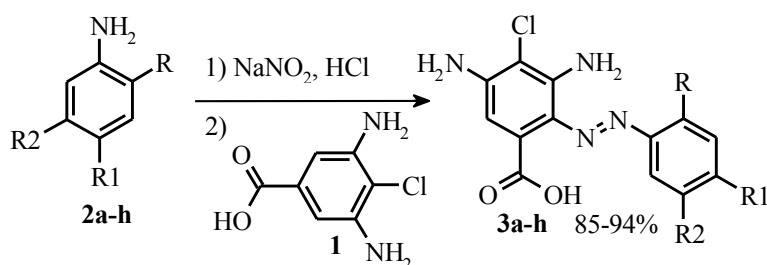
5-Амино-2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол образует комплексы состава 1:2 с катионами двухвалентных металлов, для 2-(2-гидроксифенил)-4-карбоксих-2*H*-нафто[1,2-*d*]триазолов с катионами Cu^{2+} и Ni^{2+} получены комплексы (1:1). Однако количественная оценка прочности комплексов отсутствует, как и сведения о металлокомплексах на основе замещенных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты и зависимости свойств этих лигандов от наличия заместителей в базовой молекуле.

Представлялось целесообразным разработать метод синтеза замещенных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты, а также

изучить способы модификации указанных соединений для расширения ряда ее производных и изучения их спектрально-люминесцентных и комплексообразующих свойств.

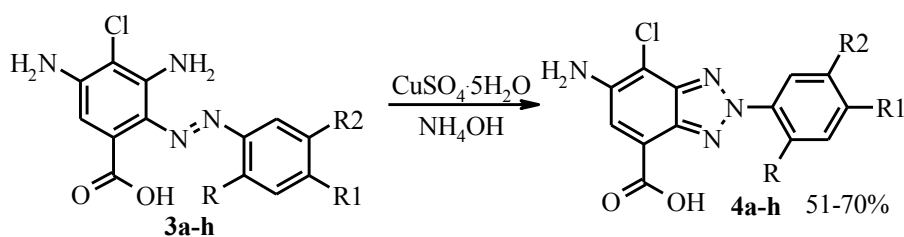
Синтез замещенных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновых кислот и их производных.

Азосоединения на основе 3,5-диамино-4-хлорбензойной кислоты (**1**) и замещенных анилина были синтезированы для получения из них 2H-бензотриазолов. Замещенные анилина (**2a-f**) диазотировали в соляной или серной кислоте, диазосоединения сочетали с азосоставляющей **1** в присутствии AcONa.



№	a	b	c	d	e	f	g	h
R	OMe	OH	H	OH	OH	OH	H	H
R1	H	H	H	NO ₂	H	H	H	NO ₂
R2	H	H	NO ₂	H	NO ₂	Cl	H	H

Для синтеза замещенных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты из азосоединений **3a-h** использовали аммиакат меди. Реакцию вели при температуре кипения смеси, контроль процесса осуществляли с помощью ТСХ.



№	a	b	c	d	e	f	g	h
R	OMe	OH	H	OH	OH	OH	H	H
R1	H	H	H	NO ₂	H	H	H	NO ₂
R2	H	H	NO ₂	H	NO ₂	Cl	H	H

Первоначально 2-гидроксифенил-2H-бензотриазол-4-карбоновые кислоты по данным ТСХ и ЭСП выделяются в виде медных комплексов. Разрушение комплексов осуществляли водным раствором гидроксида и сульфида натрия. После отделения CuS подкислением выделяли 2H-бензотриазолы **4b, d-f**.

РСА монокристалла 6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлор)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4f**), являющегося сольватом (1:1) с этанолом, показал, что он имеет плоское строение, при этом ВМВС образуется с участием атома азота триазольного цикла, удаленного от атома хлора, и протона гидроксигруппы. (рис. 1).

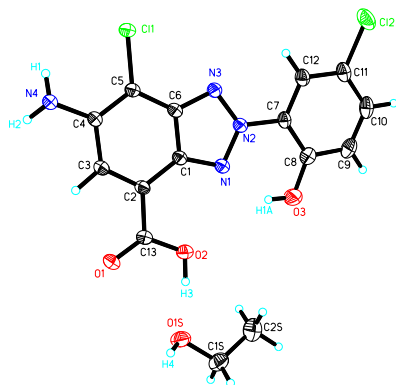
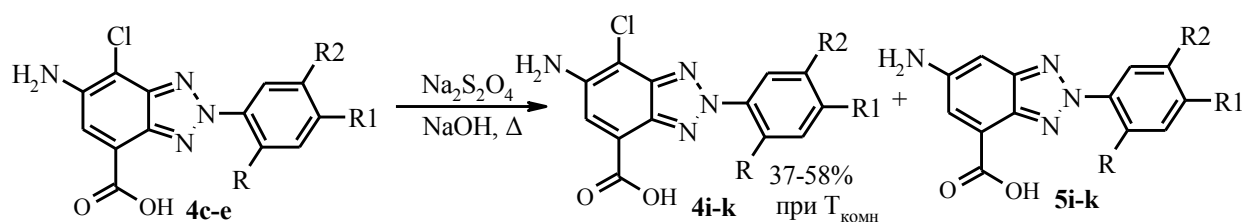


Рисунок 1. Структура соединения **4f** по данным РСА.

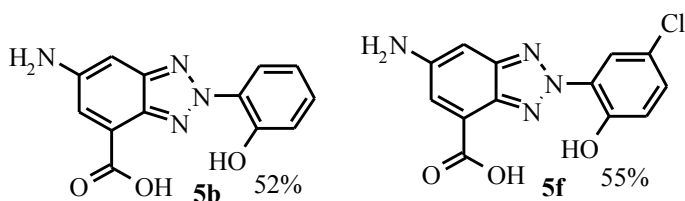
Наличие COOH-группы не препятствует образованию ВМВС, а ее водород связан с молекулой этанола, использованного в качестве растворителя.

Для получения 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновых кислот, содержащих NH₂-группу в фенильном фрагменте, восстанавливали нитросоединения **4c–e** дитионитом натрия. Данные ¹H-ЯМР и LC/MS спектров продуктов свидетельствуют, что при кипячении помимо восстановления протекает и дехлорирование, приводящее к смеси соединений **4i–k** и **5i–k**.



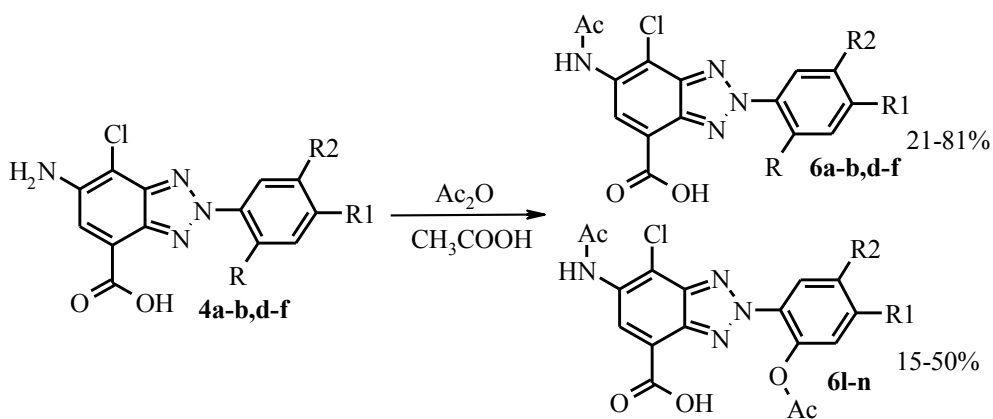
N ₀	c	d	e	i	j	k
R	H	OH	OH	H	OH	OH
R1	H	NO ₂	H	H	NH ₂	H
R2	NO ₂	H	NO ₂	NH ₂	H	NH ₂

Восстановление при комнатной температуре исключает дехлорирование, а при кипячении в водном Na₂S₂O₄ из соединений **4b** и **4f** получены бензотриазолы **5b** и **5f**, в ¹H-ЯМР спектрах которых наблюдается сигнал (δ = 6.94 м.д, J = 1.5 Гц) атома 7-Н.



Ацилирование замещенных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты проводили Ac₂O среде AcOH при кипении. При этом для соединений, содержащих amino- и гидроксигруппы, возможно как N- так и последующее O-ацилирование, требующее большего избытка Ac₂O. В результате были синтезированы следующие соединения:

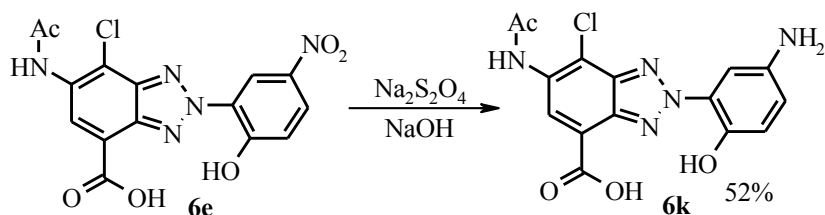
При этом для соединений, содержащих amino- и гидроксигруппы, возможно как N- так и последующее O-ацилирование, требующее большего избытка Ac₂O. В результате были синтезированы следующие соединения:



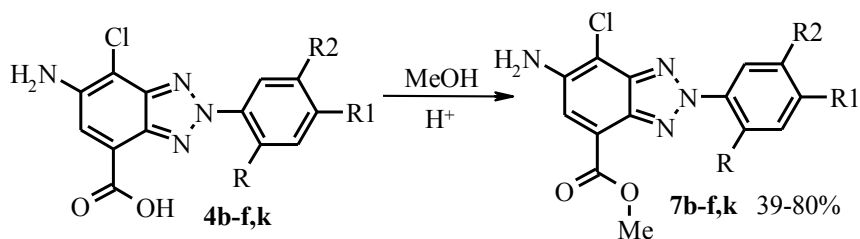
№	a	b	d	e	f	l	m	n
R	OMe	OH	OH	OH	OH	OAc	OAc	OAc
R1	H	H	NO ₂	H	H	H	NO ₂	H
R2	H	H	H	NO ₂	Cl	H	H	Cl

Строение продуктов подтверждено данными ¹H-ЯМР и ИК спектров.

Нитросоединение **6e** восстановили без нагревания Na₂S₂O₄ и получили 2-(5-амино-2-гидроксифенил)-6-ацетиламино-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (**6k**).



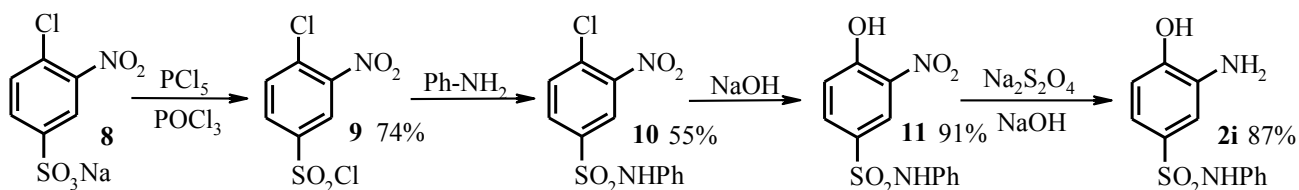
Для оценки влияния COOH-группы на спектрально-люминесцентные и комплексообразующие свойства были синтезированы соединения с MeOOC- группой.



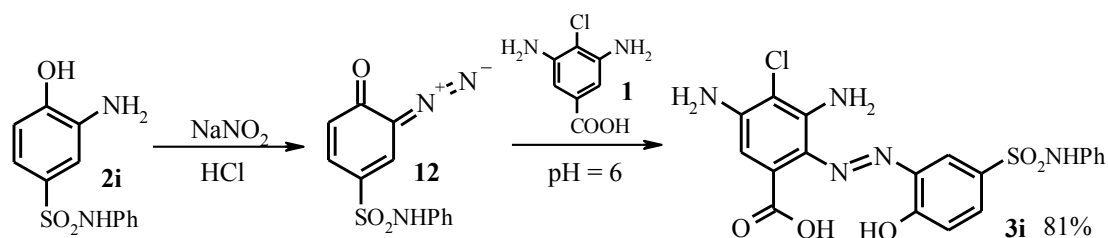
№	b	c	d	e	f	k
R	OH	H	OH	OH	OH	OH
R1	H	H	NO ₂	H	H	H
R2	H	NO ₂	H	NO ₂	Cl	NH ₂

Особенный интерес в ряду 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты представляет влияние электроноакцептора в *n*-положении к гидроксигруппе на свойства этих соединений. В отличие от NO₂- (соединения **4e**, **6e**, **7e**) RNHSO₂- группа не гасит люминесценцию. Синтез сульфамидзамещенных приведен ниже.

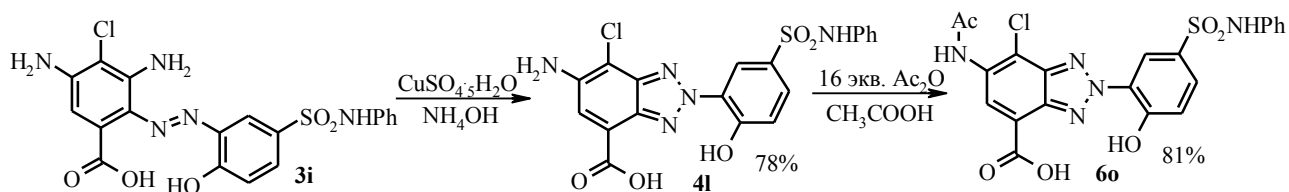
N-Фениламид 3-амино-4-гидроксибензосульфокислоты (**2i**) был получен по следующей схеме:



Далее *o*-аминофенол **2i** диазотировали в среде HCl кислоты и хинондиазид **12** сочетали с азосоставляющей **1** в присутствии ацетата натрия ($pH = 6$, $T = 5^\circ C$).



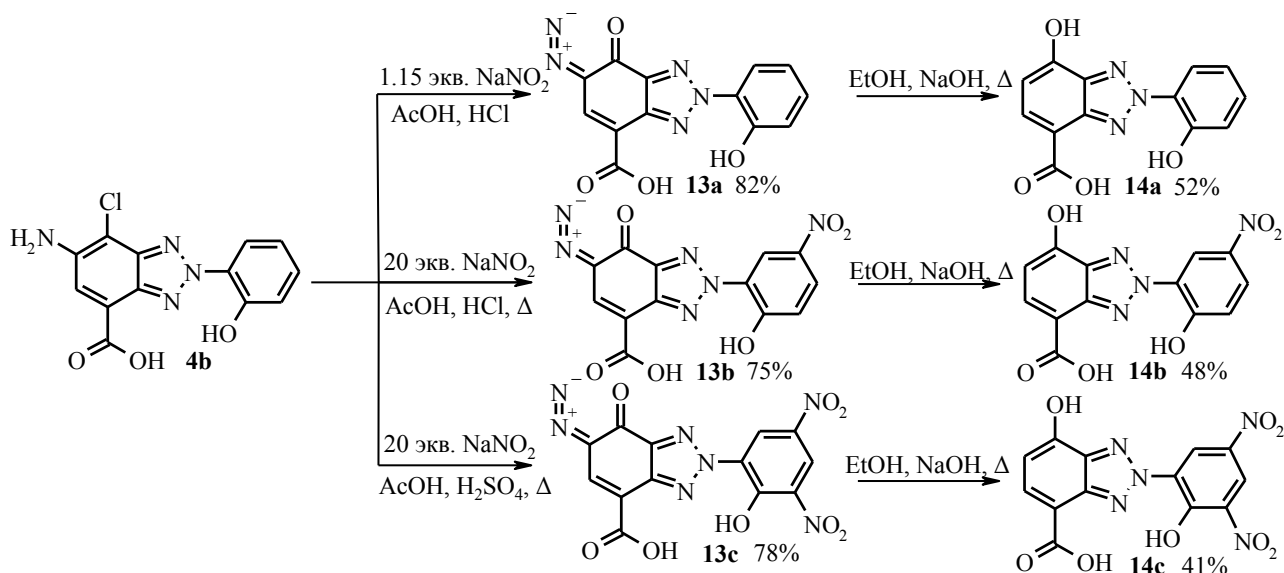
Окислительная циклизация азосоединения **3i** и последующее ацилирование соединения **4i** проводились в соответствии с описанным выше.



Нами были исследованы особенности диазотирования 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **4b**.

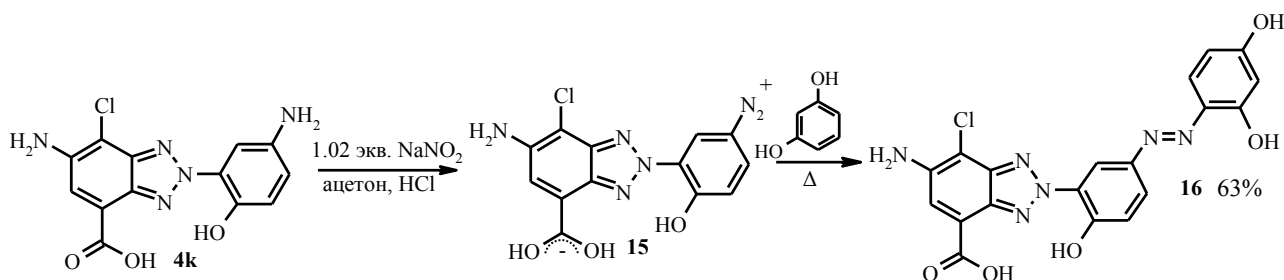
Диазотирование проводили добавлением разных количеств конц. раствора $NaNO_2$ к суспензии амина **4b** в $AcOH$, содержащей конц. HCl или H_2SO_4 . Диазосоединения **13a–c** кипятили в $EtOH$ в присутствии $NaOH$ для удаления диазогруппы и получали в зависимости от условий первой стадии соединения **14a–c**. Было установлено, что на строение продуктов реакции влияют не только количество $NaNO_2$ и температура, но и природа минеральной кислоты.

В ИК спектрах диазосоединений **13a–c** наблюдаются полосы в области 2150 и 1640 см^{-1} , вызванные валентными колебаниями связей $C=N^+=N^-$ и $C=O$ хинондиазида. Интенсивные полосы в области $1720–1685\text{ см}^{-1}$ обусловлены $COOH$ - группой.



В спектрах нитросоединений **13b,c** и **14b,c** присутствуют полосы валентных колебаний NO_2 (1530 и 1345 cm^{-1}). Строение продуктов **14a–c** подтверждено данными ^1H -ЯМР и LC/MS спектров.

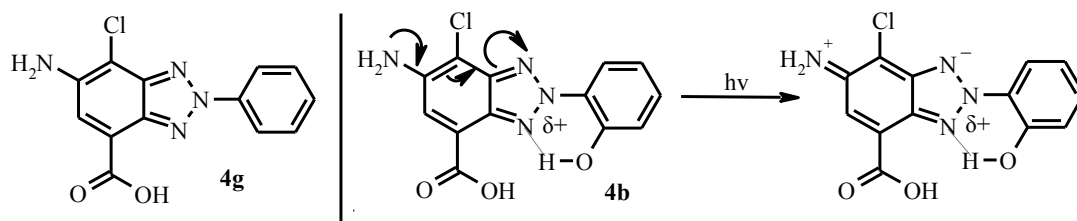
Благодаря различию в основности аминогрупп в соединении **4k**, проведено селективное диазотирование (5°C в ацетоне) и последующее азосочетание диазосоединения **15** с резорцином, приведшее к моноазосоединению **16**.



Особенности электронных спектров поглощения производных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты.

Синтезированные соединения являются замещенными 2-фенил-2H-бензотриазола, имеющего в ЭСП ДП при 310 нм. Для них характерна единая хромофорная система 5-амино-2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазола (**E**), которая включает локальные системы 5-амино-2-фенил-2H-бензотриазола (**AF**) и 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазола (**HF**). В спектре **AF** ДП (360 нм) является полосой переноса заряда ($\text{ПЗ}^{\text{Tr}}_{\text{NH}_2}$), которая у замещенных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты находится в области 365 - 425 нм при сохранении полосы **F** (≈ 310 нм). Энергия электронного перехода $\text{ПЗ}^{\text{Tr}}_{\text{NH}_2}$ зависит от планарности молекулы и ее поляризации по длинной оси. Так соединение **4g** имеет ДП при 384 нм, 2-MeO-группа

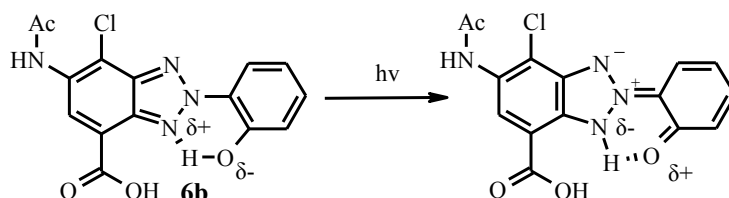
приводит к ее гипсохромному сдвигу (18 нм). ДП является индивидуальной, о чем свидетельствует анализ по Гауссу.



Замена 2-МеО-группы на НО-группу (соединение **4b**) вызывает батохромный сдвиг (29 нм) ДП, что обусловлено наличием ВМВС, которая способствует планарности молекулы. Соединение **4b** является производным **НФ**, при интерпретации ЭСП которого учитывается перенос заряда с НО-группы в триазольный цикл (ПЗ^{Tr}_{ОН}).

ЭСП 2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2H-бензотриазола (**Tin**) имеет ДП при 338 нм (ПЗ^{Tr}_{ОН}), полоса при 310 нм соответствует системе **F**. Разложение спектра **Tin** (этанол) показало, что полоса **F** является индивидуальной, а ДП состоит из двух полос, которые, по-видимому, вызваны поглощением **НФ** с ВМВС и без нее. Такая ситуация реализуется и у исследуемых замещенных **НФ**, но вследствие неэквивалентности их N(1) и N(3) атомов ДП может раскладываться на три полосы.

Для соединений с 5-АсNH-группой перенос заряда ПЗ^{Tr}_{ОН} является основным:



Ионизация гидроксила повышает ЭД свойства О-заместителя, смещая

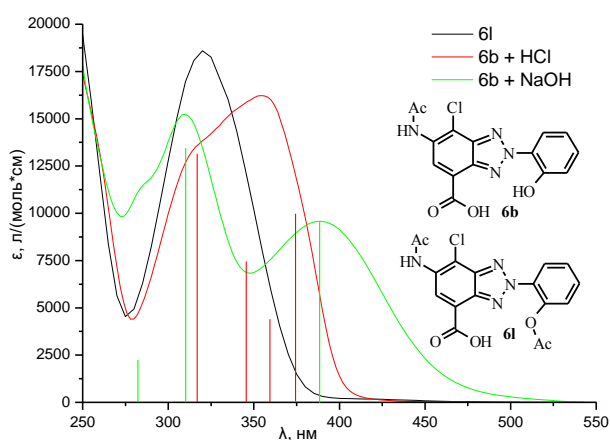


Рисунок 2. ЭСП соединений **6b** и **6l** в этаноле

батохромно полосу ПЗ^{Tr}_О (34 нм), а уменьшение ее интенсивности связано с нарушением планарности молекулы (рис. 2). ДП в спектрах 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазолов зависит от эффекта поляризующих заместителей. 4'-NO₂-Группа обеспечивает батохромный сдвиг, а 5'-NO₂-группа – гипсохромный, 5'-NH₂-группа смещает полосу ПЗ^{Tr}_{ОН} батохромно.

Таким образом, увеличение π -дефицитности бензотриазола и электронодонорности гидроксила способствует переносу заряда ПЗ^{Tr}_{ОН}.

Таблица 1. Положение максимума ДП в ЭСП

№	6b	6d	6e	6f	6k	6o
R	H	4-NO ₂	5-NO ₂	5-Cl	5-NH ₂	SO ₂ NHPh
λ_{max}	354	370	345	363	396	351

В ЭСП соединения **4b** и его замещенных положение и интенсивность полос ПЗ^{Tr}_{NH₂}, ПЗ^{Tr}_{ОН} или ПЗ^{Tr}_{О-} зависят от рН среды. ОН- является более слабым донором, чем NH₂-группа, поэтому полоса ПЗ^{Tr}_{ОН} в спектре амина **4b** смещена гипсохромно (30 нм) и менее интенсивна по сравнению со спектром N-амина **6b**.

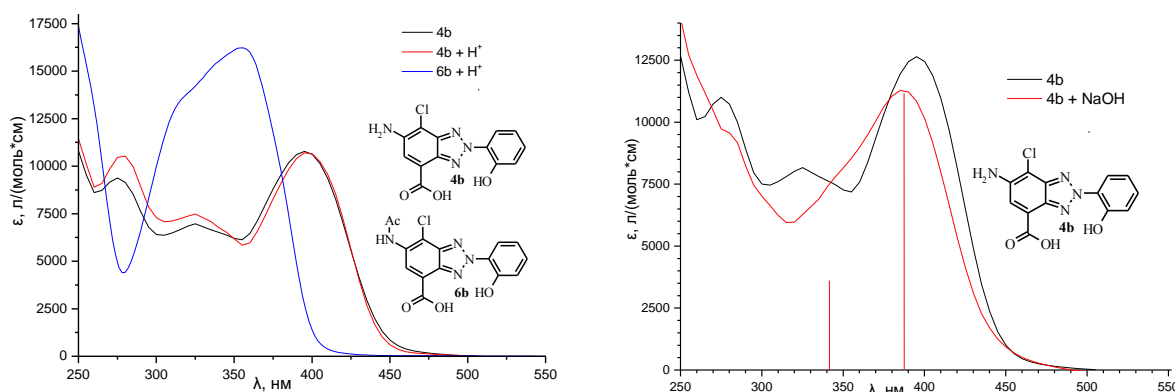
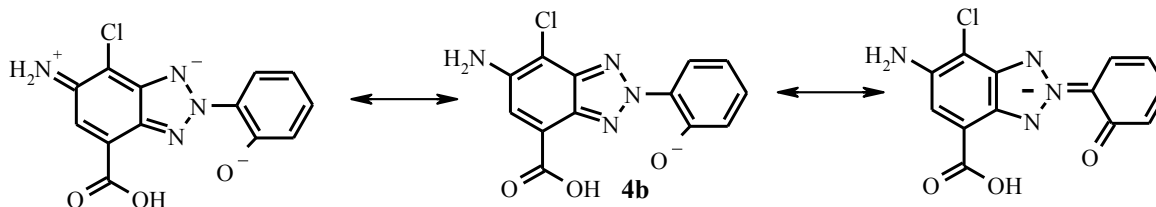


Рисунок 3. ЭСП соединений **4b** и **6b** в этаноле



В щелочной среде в ЭСП соединения **4b** наблюдается уширение ДП. При разложении в спектре идентифицированы полосы ПЗ^{Tr}_{О-} (340 нм) и ПЗ^{Tr}_{NH₂} (390 нм). ДП в ЭСП амина **4g** (384 нм) и ионизированного **Нf** (388 нм) совпадают, поэтому в единой молекуле **4b** возникает конкуренция между ПЗ^{Tr}_{NH₂} и ПЗ^{Tr}_{О-}, но перенос заряда с NH₂-группы, сопряженной с «пиридиновым» N атомом триазола, является более эффективным. Наибольшие изменения для полосы ПЗ^{Tr}_{NH₂} наблюдаются при введении заместителей в положении 4' 2'-НОС₆Н₄-фрагмента, при этом NO₂-группа усиливает поляризацию по длинной оси, а NH₂-группа повышает энергию ВЗМО.

Таблица 2. Положение максимума ДП в ЭСП

№	4b	4d	4e	4f	4j	4k	4l
R	H	4-NO ₂	5-NO ₂	5-Cl	4-NH ₂	5-NH ₂	SO ₂ NHPh
λ_{max}	395	424	400	398	408	408	398

Показательным является спектр нитросоединения **4d** (рис.4), при его разложении идентифицированы 5 полос: 310 нм (система **F**), 335 нм и 355 нм (**HF** без ВМВС и с ВМВС), 415 нм и 450 нм (**E** без ВМВС и с ВМВС). В щелочной среде спектр состоит из 3-х полос: 310 нм (система **F**), 365 нм (ионизированный **HF**) и 430 нм (**E**).

В нитроизомере **4e** НО-группа участвует в формировании локальных хромофорных систем **HF** и **4-нитрофенола** (312 нм в этаноле и 400 нм в присутствии щелочи). При разложении спектра, зарегистрированного в присутствии NaOH, идентифицированы полосы ПЗ^{Tr}_{О⁻}, ПЗ^{NO₂}_{О⁻} и ПЗ^{Tr}_{NH₂} (335, 375 и 420 нм) (рис. 4).

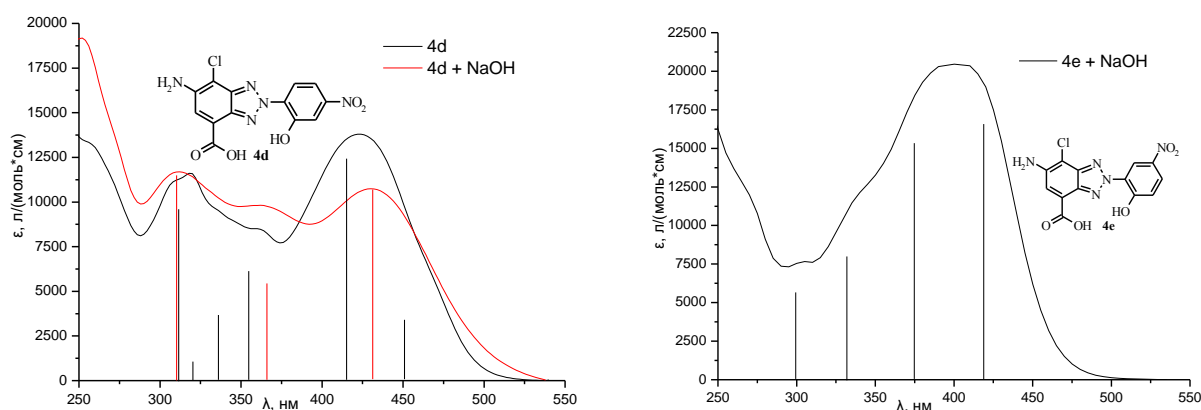


Рисунок 4. ЭСП соединений **4d, e** в этаноле

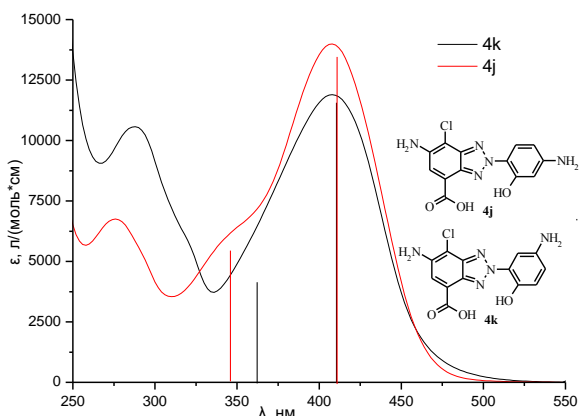
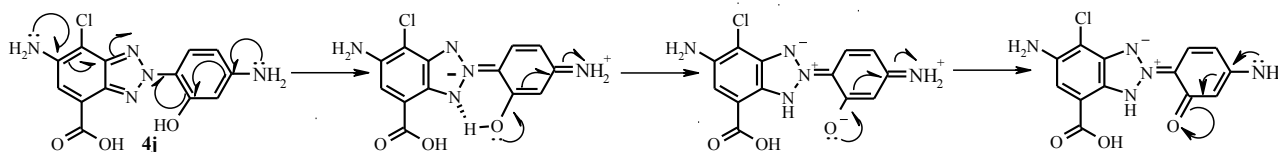


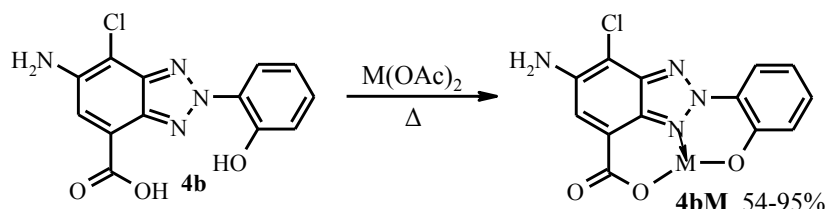
Рисунок 5. ЭСП соединений **4j, k** в этаноле

ЭСП аминсоединений **4k** и **4j** в отличие от нитроизомеров практически совпадают. ДП раскладывается на полосу ПЗ^{Tr}_{NH₂} (410 нм) и полосу в области 345-360 нм, которая для **4k** является полосой ПЗ^{Tr}_{ОН}. Для изомера **4j** с NH₂-группой, сопряженной с триазольным фрагментом, можно было ожидать появления в ЭСП полосы ПЗ^{Tr}_{NH₂}^π. Однако возбужденное состояние ПЗ^{Tr}_{NH₂}^π дестабилизировано переносом НО-протона на N(3) атом триазола и в результате формируется возбужденное состояние ПЗ^{Tr}_{ОН}, которое стабилизируется сопряжением аминогруппы с карбонилем.



Комплексообразование производных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты.

Нами проведены реакции соединения **4b** и его замещенных **4d**, **4f**, **4l**, **6d** с ацетатами магния, меди и цинка в этаноле. Данные масс-спектров высокого разрешения и элементного анализа показали, что при этом образуются комплексы состава 1:1.



Хелатирование катионов Mg^{2+} и Zn^{2+} приводит к изменениям в ИК спектрах. В области $1610\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ появляется полоса валентных колебаний COO^- -аниона, а полоса при $1720\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ $COOH$ -группы исчезает. Следовательно, связь **M-O** в комплексах имеет ионный характер, что приводит к смещению в сильное поле сигналов протонов Н-5 и Н-3', Н-4', Н-5' в спектрах 1H ЯМР по сравнению со спектрами лигандов. Сигнал протона Н-6' при этом смещается в слабое поле, что вызвано усилением электронодефицитности триазола при образовании донорно-акцепторной связи с катионом металла и жестким строением комплекса (табл. 3).

Таблица 3. Данные ЯМР 1H спектров бензотриазолов **4b**, **4d** и **4l** и их комплексов с Mg^{2+} и Zn^{2+} .

δ , м. д.		Н-5	Н-3'	Н-4'	Н-5'	Н-6'
4b	LH ₂	7.82	7.16	7.39	7.05	7.95
	LMg	7.64	6.67	7.03	6.38	8.06
	LZn	7.76	6.87	7.16	6.63	8.05
4d	LH ₂	7.92	7.92	-	7.92	8.17
	LMg	7.77	7.40	-	7.24	8.29
	LZn	7.81	7.51	-	7.33	8.28
4l	LH ₂	7.92	7.27	7.69	-	8.28
	LMg	7.69	6.63	7.35	-	8.56
	LZn	7.78	6.75	7.39	-	8.55

Комплексообразование 2H-бензотриазола **4b** и его производных с катионами сопровождается увеличением интенсивности и батохромным сдвигом ДП в ЭСП (рис. б). Исключением является катион Pb^{2+} , для которого интенсивность поглощения уменьшается, что, вероятно, связано с большим ионным радиусом Pb^{2+} (1.33 Å).

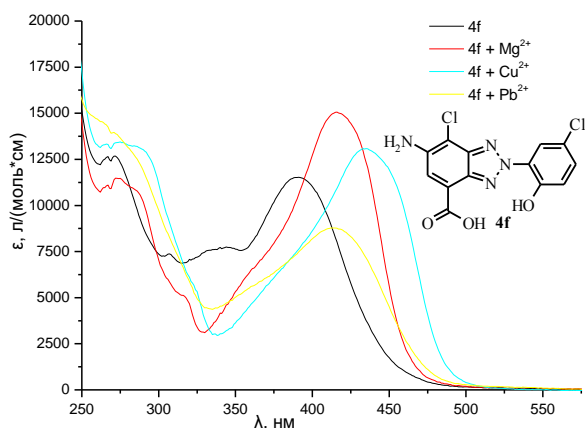


Рисунок 6. ЭСП соединения **4f** и его металлокомплексов* в этаноле.

*Положение максимума ДП в ЭСП

Металл	–	Mg	Ca	Cu	Ni	Co	Pb	Zn	Mn
λ_{max} , нм	398	416	409	435	429	423	414	426	420

Поэтому основной причиной увеличения bathochromic сдвига ДП при комплексообразовании является влияние координационной связи **N-M**. Такая закономерность соблюдается для всех замещенных соединения **4b**.

Наличие характерных изменений в ЭСП при комплексообразовании позволило нам осуществить спектрофотометрическое титрование замещенных 2-(2-гидрокси-фенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновых кислот ацетатом магния в этаноле и определить константы устойчивости комплексов (рис. 7).

Из полученных данных следует, что прочность магниевых комплексов в значительной степени зависит от структуры соединения (табл. 4).

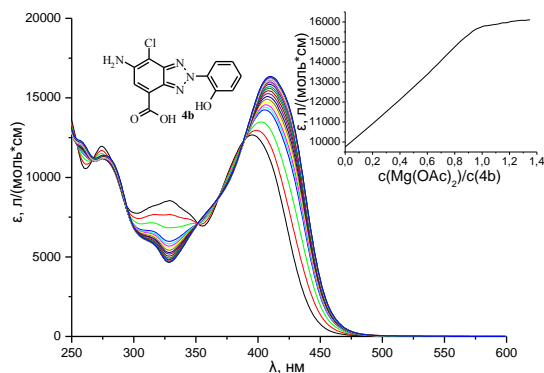


Рисунок 7. ЭСП и кривая титрования ($\lambda=415$ нм) соединения **4b** раствором $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ в этаноле.

В комплексах фиксируется жесткая структура, при которой из-за ионной составляющей связи **M-O** повышается эффективность взаимодействия **O**-заместителя с триазолом. d-Металлы (Cu, Ni, Co) обладают большей способностью к образованию координационных связей и большей электроотрицательностью, чем щелочно-земельные (Mg, Ca).

Таблица 4. $\lg K$ комплексов замещенных 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты с Mg^{2+} .

№	$\lg K$	№	$\lg K$
4b	6.25 ± 0.05	4l	≈ 7
4f	6.10 ± 0.07	7b	3.63 ± 0.06
4e	> 7	7d	3.85 ± 0.04
4d	> 7	7e	5.28 ± 0.07
4k	5.50 ± 0.06	6k	5.76 ± 0.05
4j	5.69 ± 0.08	5b	5.88 ± 0.06

При замене 2-гидроксигруппы на метоксигруппу (соединение **4a**) добавление AcOMg приводит к гипсохромному сдвигу ДП ($\Delta\lambda = 4$ нм), что связано с существованием в растворе только карбоксилата магния. В присутствии катионов Cu , Ni , Co для бензотриазола **4a** наблюдается bathochromный сдвиг до 14 нм. Расчеты по данным спектрофотометрического титрования показали, что **lgK** медного комплекса даже при замене гидроксигруппы на метоксигруппу имеет значение выше 7.

Важность карбоксигруппы у замещенных 2-гидроксибензил-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **4b** для образования прочных металлокомплексов подтверждается тем, что ее замена на сложноэфирную группу приводит к понижению констант устойчивости магниевых комплексов в среднем на 3 порядка (табл. 4).

Производные 6-амино-2-фенил-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты в качестве сенсоров на катионы металлов.

На основании данных спектрально-люминесцентных характеристик для соединений **4f**, **6o**, **7e** проведено исследование сенсорных свойств.

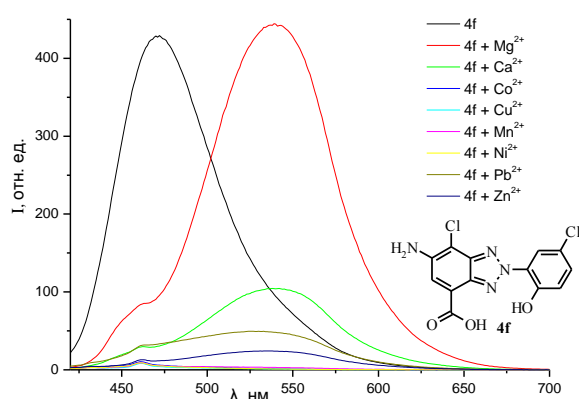


Рисунок 8. Спектры флуоресценции соединения **4f** и его металлокомплексов в этаноле.

При комплексообразовании со значительным изменением λ_{max} флуоресценции (рис. 8) по сравнению с лигандом (соединение **4f**, $\Delta\lambda_{\text{max}} \approx 70$ нм), в качестве отклика использовали изменение величины $R = I(\lambda_1)/I(\lambda_2)$, где λ_1 и λ_2 находятся в области λ_{max} флуоресценции комплекса и лиганда (рис.9 и 10).

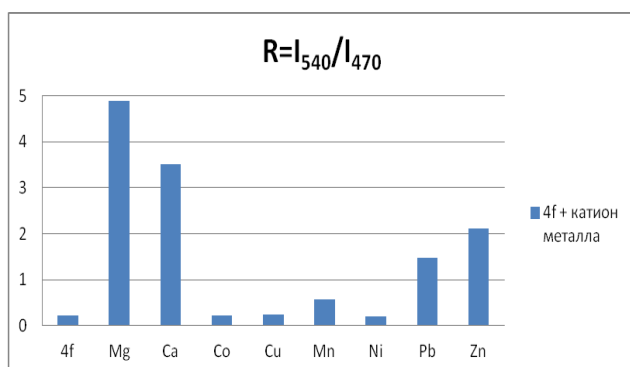


Рисунок 9. Диаграмма изменения показателя R при добавлении к соединению **4f** в этаноле ацетатов металлов (II).

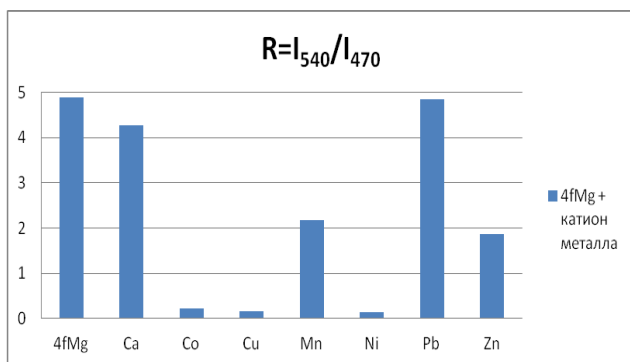


Рисунок 10. Диаграмма изменения показателя R при добавлении к смеси $\text{Mg}(\text{AcO})_2$ и соединения **4f** в этаноле ацетатов металлов (II). $n(\text{M}_1^{2+})=n(\text{M}_2^{2+})$.

Если максимум ДП при комплексообразовании практически не смещается (соединения **6o** и **7e**), сигналом флуоресцентного отклика при исследовании сенсорных свойств служит изменение интенсивности флуоресценции при длине волны в области λ_{max} флуоресценции лиганда (рис. 11–14).

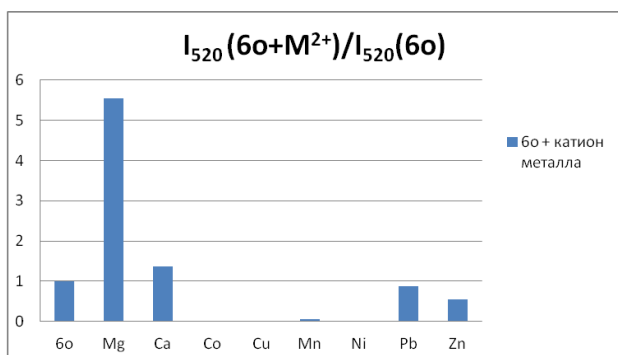


Рисунок 11. Диаграмма изменения интенсивности флуоресценции соединения **6o** при добавлении к раствору в этаноле ацетатов металлов (II).

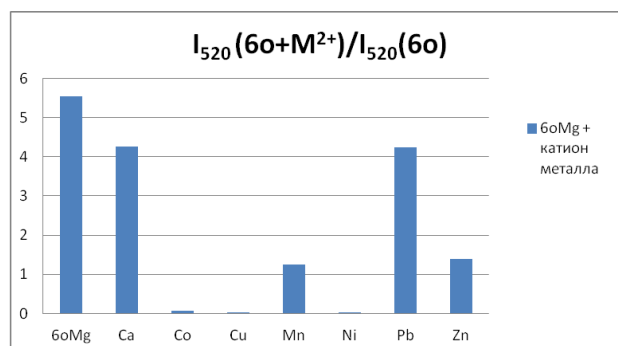


Рисунок 12. Диаграмма изменения интенсивности флуоресценции при добавлении к смеси $\text{Mg}(\text{AcO})_2$ и соединения **6o** в этаноле ацетатов металлов (II).

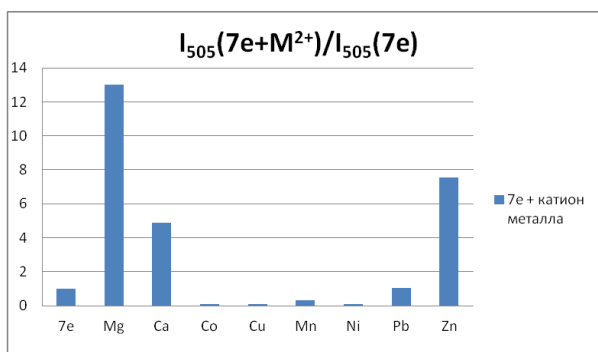


Рисунок 13. Диаграмма изменения интенсивности флуоресценции соединения **7e** при добавлении к раствору в этаноле ацетатов металлов (II).

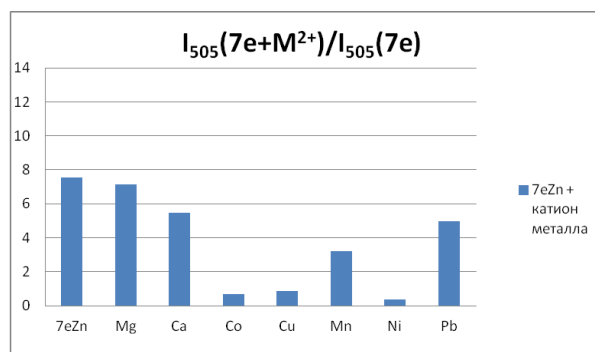


Рисунок 14. Диаграмма изменения интенсивности флуоресценции при добавлении к смеси $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ и соединения **7e** в этаноле ацетатов металлов (II).

Полученные данные свидетельствуют о возможности определения Mg^{2+} в присутствии Pb^{2+} (лиганды **4f** и **6o**) и Ca^{2+} (лиганд **6o**), а также определения Zn^{2+} в

присутствии катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} и Pb^{2+} (лиганд **7e**). Сильное тушение флуоресценции в присутствии Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} , а также высокая селективность в отношении указанного ряда катионов позволяют использовать лиганды **4f** и **6o** в качестве чувствительных элементов для решения экологических задач, определения этих катионов в растворах при концентрациях ниже ПДК.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза замещенных 2-(2-гидрокси- и 2-метоксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновых кислот.
2. Установлены особенности химических превращений замещенных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты :
 - а) протекание восстановительного дехлорирования; б) О-ацилирования при избытке As_2O и отсутствии электроноакцепторных групп в положении 5 фенильного остатка; в) введение нитрогрупп в *o*- и *n*- положения к гидроксигруппе в условиях диазотирования избытком $NaNO_2$ при повышенной температуре; г) селективное диазотирования 5'-аминогруппы в 6-амино-2-(5-амино-2-гидро-ксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоте.
3. На основании данных РСА установлено, что гидроксигруппа в молекулах замещенных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты участвует в образовании ВМВС с атомом азота N(3) триазола.
4. Показано, что длинноволновое поглощение в ЭСП замещенных 6-амино-2-(2-гидрокси-фенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты обусловлено полосами переноса заряда $PZ_{NH_2}^{Tr}$ и PZ_O^{Tr} .
5. Установлено, что замещенные 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты образуют с катионами M^{2+} комплексы состава 1:1, а устойчивость магниевых комплексов в основном определяется кислотностью гидроксигруппы лиганда.
6. Фенилсульфамидная группа в положении 5' замещенных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола повышает устойчивость комплексов с катионами M^{2+} и квантовый выход флуоресценции.
7. Данные по эффективности и селективности комплексообразования, а также оптические свойства синтезированных соединений показывают потенциальную возможность их использования в качестве элементов оптических сенсоров.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Vasin V. S.; Koldaeva T. Yu.; Perevalov V. P. Synthesis and chemical transformations of 6-amino-7-chloro-2-(2-hydroxyphenyl)-2H-benzo-triazole-4-carboxylic acid derivatives // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2013. Vol. 48. С. 1508–1516.
2. Васин В. С.; Колдаева Т. А.; Перевалов В. П. Синтез производных 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты, содержащих сульфамидную группу в фенильном фрагменте // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2012. т. 55. вып. 10. С. 19–22
3. Васин В. С.; Колдаева Т. А.; Перевалов В. П. Особенности диазотирования производных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2013. т. 56. вып. 12. С. 15–18
4. Какорина Е. Н., Васин В. С.; Перевалов В.П. Особенности химических превращений замещенных 6-амино-7-хлор-2-(2'-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2011. Т. XXV. № 5 (121). С 9–13.
5. До Тхюи Май, Васин В. С.; Перевалов В.П. Синтез производных 2-(2'-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты, содержащих сульфамидную группу в фенильном фрагменте // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2011. Т. XXV. № 5 (121). С 13–16.
6. Перевалов В.П., Ивлев А.А., Колдаева Т.Ю., Васин А.А. Синтез и свойства производных 2H-бензотриазола// Тез. докл. Всероссийской конференции «Органический синтез: химия и технология». Екатеринбург. 2012. П 15
7. Васин В.С., Перевалов В.П. Синтез замещенных 2-(2'-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты // Тез. докл. всероссийской научной конференции (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва. РУДН. 2011. С. 65
8. Васин В.С., Колдаева Т.Ю., Перевалов В.П. Комплексообразующие свойства замещенных 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты // Тез. докл. третьей всероссийской научной конференции (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва. РУДН. 2014. Часть 1. С. 129