

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Перевалов В.П.

Москва – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. Литературный обзор	5
1.1. Синтез замещенных 2-арил-2 <i>H</i> -бензотриазола.....	5
1.2. Химические превращения замещенных 2-арил-2 <i>H</i> -бензотриазола.....	23
1.3. Комплексообразование замещенных 2-арил-2 <i>H</i> -бензотриазола.....	34
ГЛАВА 2. Обсуждение результатов	43
2.1. Синтез замещенных 3,5-диамино-2-фенилазо-4-хлорбензойных кислот и их спектральные свойства.....	43
2.2. Синтез замещенных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2 <i>H</i> -бензотриазол-4-карбоновых кислот и их производных.....	51
2.3. Особенности диазотирования замещенных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2 <i>H</i> -бензотриазол-4-карбоновой кислоты.....	60
2.4. Рентгеноструктурное исследование 6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2 <i>H</i> -бензотриазол-4-карбоновой кислоты.....	63
2.5. Особенности электронных спектров поглощения производных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2 <i>H</i> -бензотриазол-4-карбоновой кислоты.....	65
2.6. Комплексообразующие свойства производных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2 <i>H</i> -бензотриазол-4-карбоновой кислоты.....	81
2.7. Спектрально-люминесцентные свойства производных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2 <i>H</i> -бензотриазол-4-карбоновой кислоты.....	91
2.8. Производные 6-амино-2-фенил-7-хлор-2 <i>H</i> -бензотриазол-4-карбоновой кислоты в качестве потенциальных элементов оптических сенсоров на катионы металлов.....	103
ГЛАВА 3. Экспериментальная часть	112
ВЫВОДЫ	140
ЛИТЕРАТУРА	141
ПРИЛОЖЕНИЯ	154

ВВЕДЕНИЕ

Производные 2-фенил-2*H*-бензотриазола обладают физико-химическими свойствами, обуславливающими возможность их практического применения. В частности, замещенные 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола являются эффективными УФ-абсорберами и светостабилизаторами полимерных материалов и косметологических композиций [1, 2, 3]. Эта особенность обусловлена, в том числе, существованием внутримолекулярной водородной связи между *o*-гидроксильной группой фенильного ядра и азольным фрагментом, сила которой в значительной степени влияет на спектрально-люминесцентные характеристики и изменяется при введении заместителей [4]. Имеются данные о возможности использования замещенных 2-арил-2*H*-бензотриазола в области медицины [5]. В частности, были проведены исследования, показавшие перспективность таких соединений для лечения некоторых типов мышечной дистрофии [6]. Также некоторые соединения указанного ряда можно применять в качестве аналитических реагентов для определения прочности связывания лекарственного вещества с белком [7].

Замещенные 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола обладают свойствами лигандов [8]. В частности, 5-амино-2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол образует комплексы состава 1:2 с катионами двухвалентных металлов, которые обладают значительно большей фотостабильностью, чем исходные лиганды [9]. Для подобных соединений ряда нафто[1,2-*d*]триазола (рисунок) показано, что карбоксильная группа в положении 4 нафталинового фрагмента, образуя дополнительную связь с металлом, увеличивает прочность координационных соединений, что приводит к существенному изменению их электронных спектров поглощения [10].

Указывается на возможность использования металлокомплексов на основе замещенных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола в каталитических системах для полимеризации олефинов (например, пропилена или стирола) [11, 12] и циклических эфиров (например, ϵ -капролактона и L-лактида) [13], а также для

осуществления реакции эпоксидов с CO_2 [14].

На данный момент среди бензазолов, содержащих три гетероатома, наиболее широкое применение в качестве органических люминофоров нашли замещенные 2*H*-бензотриазола [4]. В том числе, на основе указанного типа соединений были синтезированы хромофоры, обладающие высоким квантовым выходом люминесценции, которые можно использовать в качестве преобразователей длины волны в солнечных батареях, повышая эффективность таких устройств на 15% [15]. Кроме того, производные 2-арил-2*H*-бензотриазола применялись для создания электролюминесцентных приборов [16].

Люминесцентные свойства наряду со способностью образовывать комплексные соединения с катионами металлов обуславливают интерес к замещенным 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола как к потенциальным элементам оптических сенсоров на катионы металлов [17, 9].

Однако на данный момент реальная возможность такого применения веществ ряда 2*H*-бензотриазола не изучалась. Тема влияния строения указанных соединений на прочность образующихся комплексов является фактически незатронутой, а определение соответствующих констант устойчивости вовсе не проводились. Отсутствуют сведения о металлокомплексах на основе замещенных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола, содержащих карбоксигруппу в положении 4, а также зависимости свойств таких лигандов от наличия заместителей в базовой молекуле. Не объяснено влияние заместителей на спектрально-люминесцентные свойства данного класса соединений.

Учитывая вышеизложенное, 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.

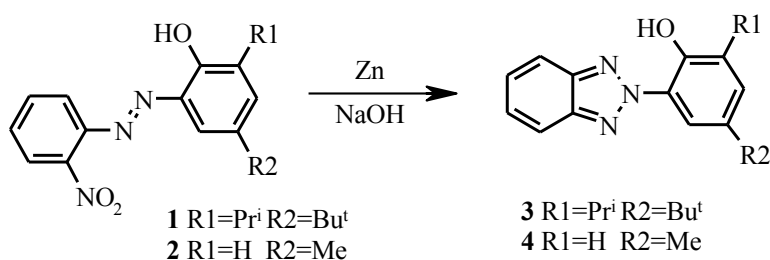
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Синтез замещенных 2-арил-2*H*-бензотриазола

Исходными соединениями для синтеза большинства замещенных 2-фенил-2*H*-бензотриазола являются *орто*-замещенные азобензола, содержащие нитро- или аминогруппу. В первом случае проводится восстановительная циклизация, во втором – циклизация окислительная. Выбор способа циклизации в основном определяется доступностью исходного *орто*-нитро- или аминоазобензола.

При восстановление *о*-нитрофенилазосоединений процесс идет через стадию нитрозосоединения, которое не должно быстро восстанавливаться до гидроксилamina или амина. Оно превращается в N-оксид бензотриазола, который восстанавливается до целевого продукта. Успех этого процесса зависит от выбора восстановителя и условий реакции.

Такой метод синтеза замещенных 2-фенил-2*H*-бензотриазола иллюстрируется следующими примерами. Для получения 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазолов **3** и **4**, *о*-нитрофенилазосоединения **1** и **2** были восстановлены цинковой пылью в щелочной водно-спиртовой среде [18, 19].

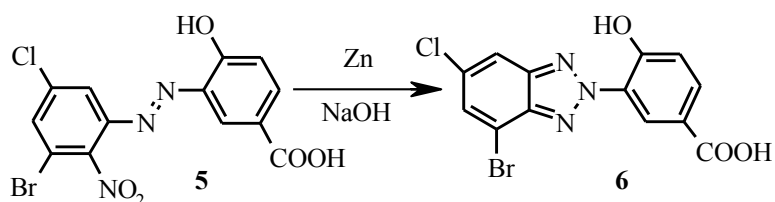


При этом наличие *para*-трет-алкильной группы в исходном феноле позволило получить необходимое *о*-нитро-*о*'-гидроксиазосоединение **1**.

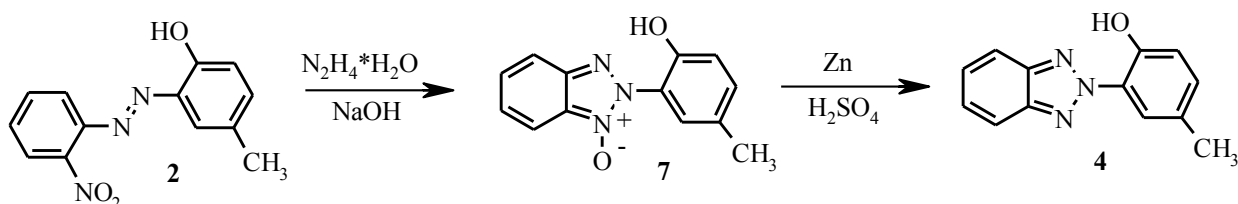
Восстановительную циклизацию азосоединения **2** цинковой пылью можно проводить и в водно-щелочной среде (1.5 часа при 90°C) без этанола [20]. Для выделения продукта реакционную смесь подкисляют до pH 2-3, после чего отфильтрованный 2*H*-бензотриазол перекристаллизовывают из метанола. В работе [20] также указывается, что методика восстановительной циклизации

цинковой пылью в водно-щелочной среде является наиболее экономически выгодной и приемлемой в промышленных масштабах, в частности, для получения Тинувина Р (2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2*H*-бензотриазола) и его производных, являющихся УФ абсорберами для полимерных материалов. Использование других восстановителей обходится дороже, а также приводит к нежелательному получению N-оксидов бензотриазолов и *o*-аминоазосоединений в результате полного восстановления нитрогруппы.

По аналогичной методике в течение 2 часов при температуре не выше 40°C была получена 4-бром-2-(2-гидроксифенил)-6-хлор-2*H*-бензотриазол-5'-карбоновая кислота **6** [21].

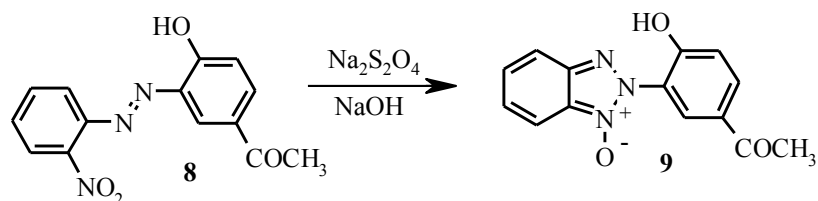


В литературе описан двухстадийный способ восстановительной циклизации, при этом *o*-нитроазосоединение **2** восстанавливают гидразин-гидратом до N-оксида бензотриазола, который превращают в целевой продукт действием цинка в серной кислоте [22].

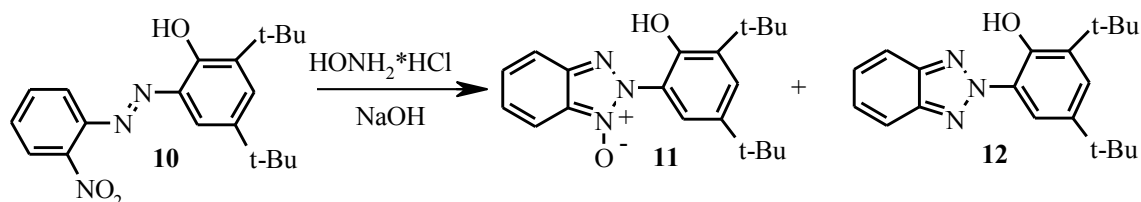


Гидразин-гидрат можно использовать и для дальнейшего превращения N-оксида в 2*H*-бензотриазол. Для этого реакцию необходимо проводить при температуре выше 100°C в высококипящем эфире в присутствии основания [23].

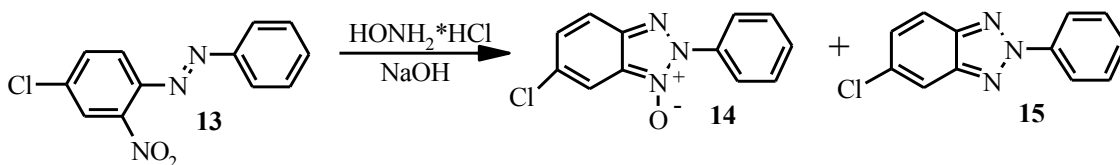
Восстановление 2-нитроазобензолов дитионитом натрия в водно-щелочной среде даже при нагревании до температуры кипения позволило получить только N-оксид бензотриазола [24, 25].



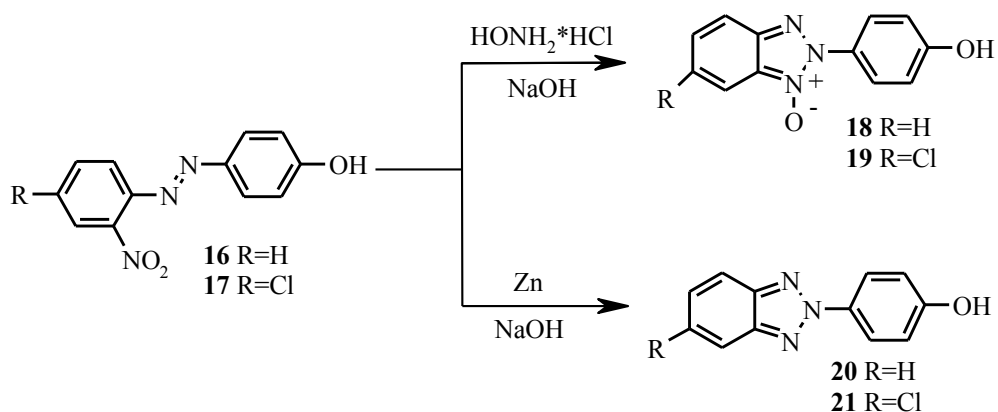
Циклизация 2-нитроазобензолов при восстановлении гидроксиламином в щелочной среде приводит к образованию смеси 2*H*-бензотриазола и его N-оксида. Д. Уилшайр указывает, что основным продуктом восстановления 2,4-ди-трет-бутил-6-(2-нитрофенилазо)фенола **10** с использованием 6 экв. гидроксиламина и 21 экв. NaOH при 90°C является 2-(2*H*-бензотриазол-2-ил)-4,6-ди-трет-бутилфенол 1-оксид **11**, а выход 2*H*-бензотриазола **12** составляет всего 4% [26].



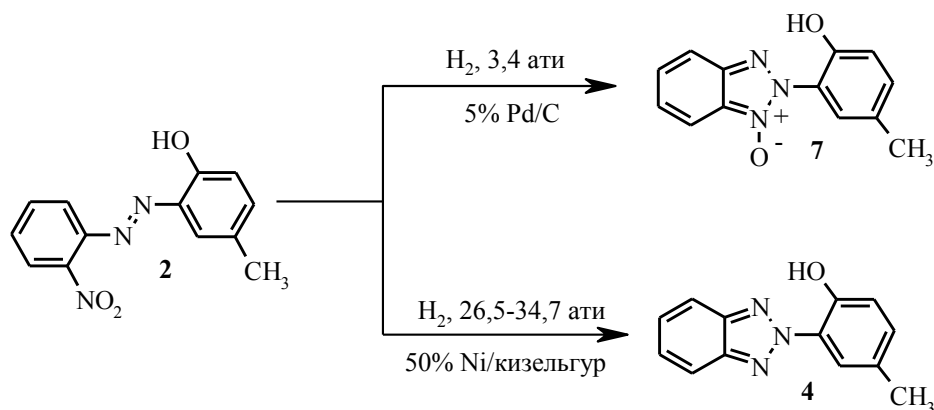
Соотношение образующихся продуктов при использовании гидроксиламина зависит от концентрации добавляемого раствора щелочи. Восстановлением 4-хлор-2-нитроазобензола **13** 3 экв. гидроксиламина с добавлением 10 мл 6*N* раствора NaOH был получен 2*H*-бензотриазол **15** с выходом 68%. При уменьшении концентрации щелочи до 1*N*, основным продуктом реакции при аналогичных условиях являлся N-оксид **14** (выход 84%), а выход 2*H*-бензотриазола **15** составлял 10%.



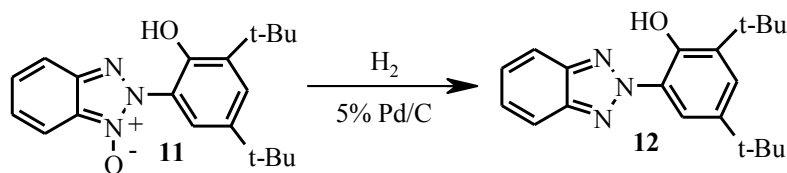
Авторы [27] указывают, что в случае 2-нитро-4-*R*-4'-гидроксиазобензолов восстановление гидроксиламином является лучшим способом получения N-оксидов бензотриазолов, а при синтезе 2*H*-бензотриазолов оптимальным вариантом является восстановление цинком в щелочной среде.



В работе [28] на примере 2-(2-нитрофенилазо)-*n*-крезола **2** продемонстрирована возможность получения при восстановлении водородом как 2*H*-бензотриазола **4**, так и его N-оксида **7** за счет изменения условий реакции (катализатор, давление).

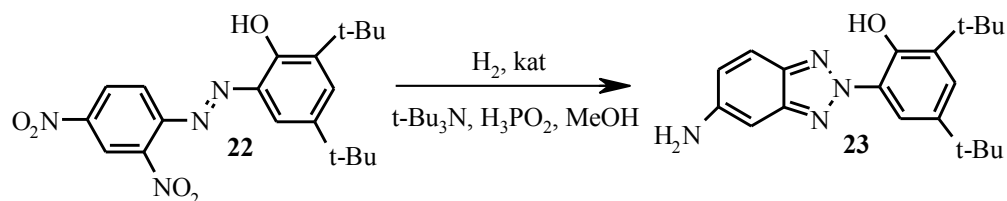


Для синтеза бензотриазолов из их N-оксидов разработан способ каталитического восстановления водородом на Pd/C или Ni-Re [29]. В случае N-оксида **11** реакцию ведут при комнатной температуре, получая целевой 2*H*-бензотриазол **12** с выходом 72%.

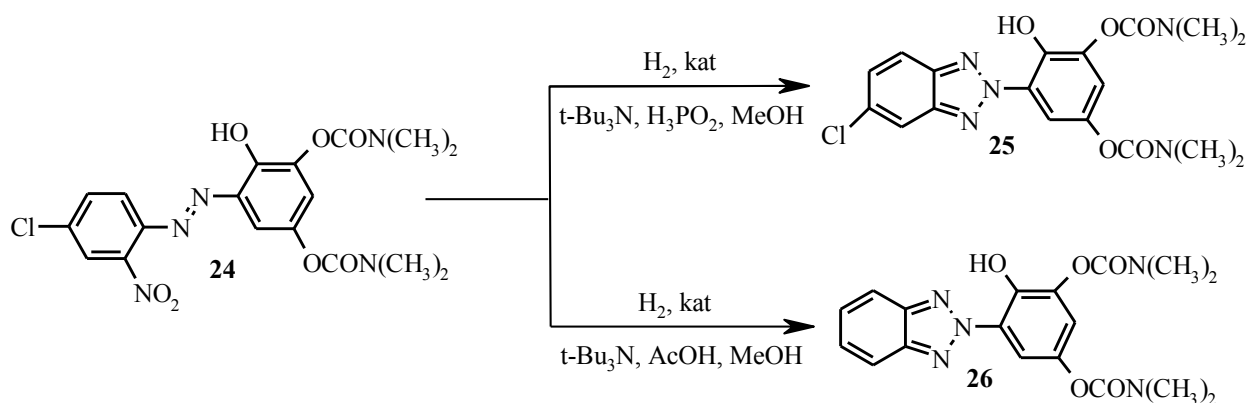


При использовании катализаторов восстановления на основе благородных металлов можно также синтезировать 2-фенил-2*H*-бензотриазолы из *o*-нитроазосоединений [30, 28] с выходом 95%. Так, при каталитическом восстановлении 2,4-динитро-(2'-гидрокси-3',5'-ди-трет-бутилфенилазо)бен-

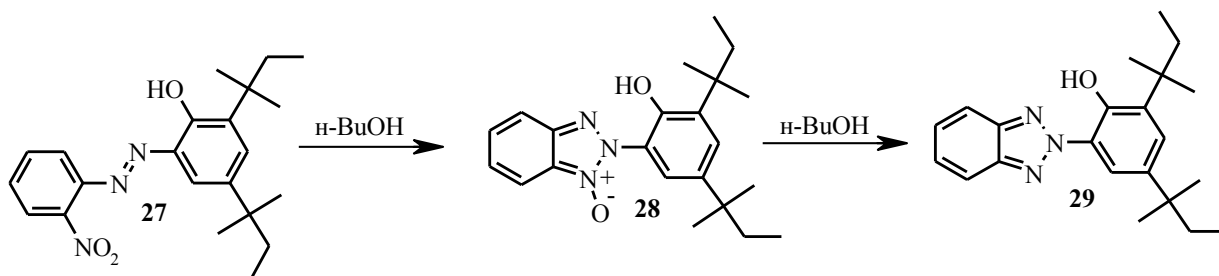
зола **22** на катализаторе (4% Pd/C + 1% Pt/C) был получен 5-амино-2*H*-бензотриазол **23** [30].



Для данного метода при наличии хлора в исходном азосоединении **24** было установлено влияние выбора кислоты на строение целевого продукта. При замене гипохлоритовой кислоты на уксусную или пропионовую, параллельно с замыканием бензотриазольного цикла происходило восстановительное дехлорирование [30].

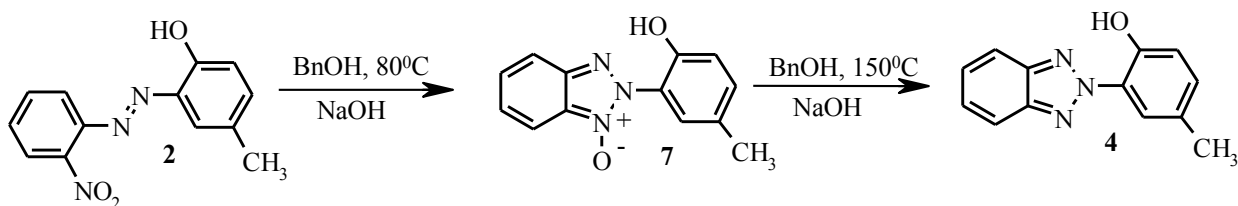


В заявке [31] показана возможность проведения восстановительной циклизации *o*-нитроазосоединения первичным или вторичным алифатическим спиртом в присутствии ароматического кетона и основания. Утверждается, что данный способ можно осуществлять как в одну, так и в две стадии и, регулируя количество вводимых в реакционную смесь основания и ароматического кетона, получать соответствующие 2*H*-бензотриазол или его N-оксид с выходами 85-95%. В качестве примера приведено восстановление 2-нитро-2'-гидрокси-3',5'-ди-трет-амилазобензола **27** в две стадии с использованием *n*-BuOH в присутствии 9-флуоренона и едкого натра при 90-96°C.



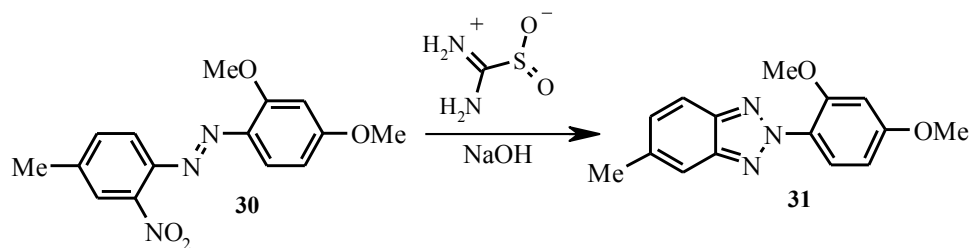
В другой публикации [32] те же авторы аналогичным образом восстановили *o*-нитрофенилазосоединение **2** до 2*H*-бензотриазола **4** альдегидом в присутствии ароматического кетона (антрона, бензантрона, или 9-флуоренона) и NaOH с выходом выше 90%. Данную реакцию также можно остановить на стадии образования N-оксида, регулируя количество восстановителя и кетона, и уменьшая время реакции.

Р. Фаркас и др. предложили использовать в качестве восстановителя бензиловый спирт с добавлением NaOH [33]. Глубина протекания процесса в данном случае достигается поддержанием необходимой температуры, а выходы конечных продуктов достигают 95%.

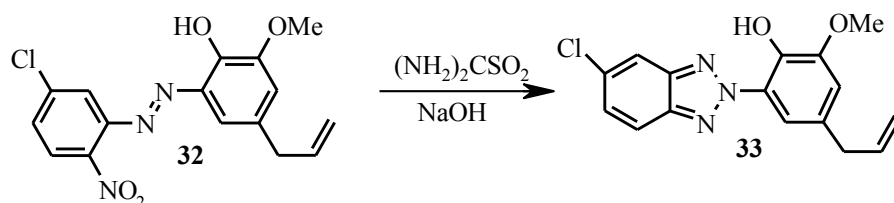


Авторы обнаружили, что при температуре до 100°C можно остановить восстановление на стадии образования N-оксида **7**, а для получения 2*H*-бензотриазола требуется температура выше 120°C.

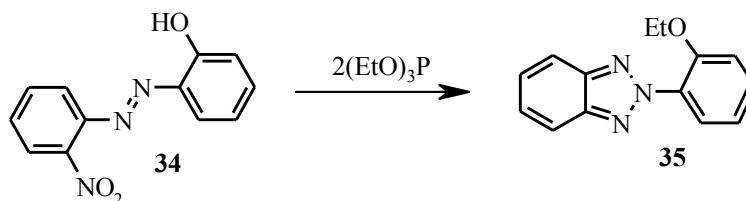
Синтезировать целевые 2*H*-бензотриазолы из *o*-нитроазобензолов можно также действием диоксида тиомочевин (формамидинсульфиновой кислоты) в щелочной среде [34, 35, 36]. Таким способом из азосоединения **30** был получен 2-(2,4-диметоксифенил)-5-метил-2*H*-бензотриазол **31** [34].



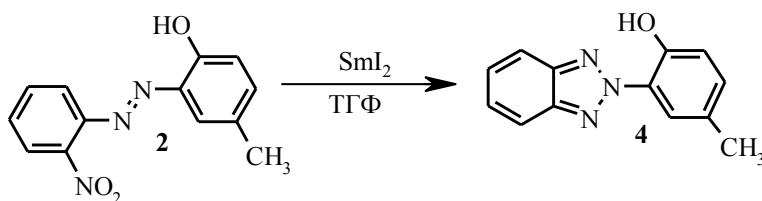
Диоксид тиомочевины можно использовать как селективный восстановитель при наличии в молекуле аллильной группы, как, например, у 4-аллил-6-метокси-2-(2-нитро-5-хлорфенилазо)фенола **32** [36].



Если для восстановительной циклизации *o*-нитроазосоединения используется триэтилфосфит, то при наличии в исходной молекуле гидроксигруппы параллельно протекает реакция ее алкилирования [37]. Так при воздействии двукратного избытка триэтилфосфита на 2-нитро-4'-гидроксиазобензол **34** в течение 14 часов был получен 2-(4-этоксифенил)-2*H*-бензотриазол **35**.



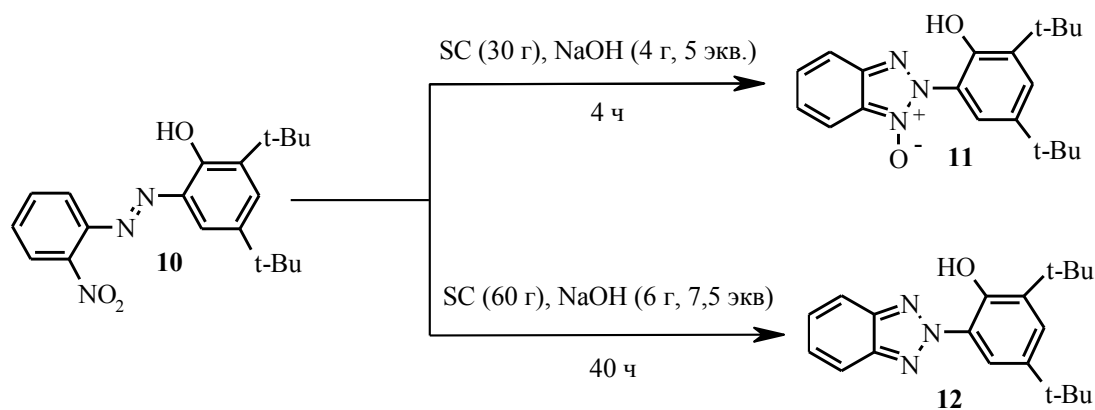
Б. Ким с коллегами разработали эффективный способ превращения *o*-нитроазобензолов в 2*H*-бензотриазолы с помощью SmI₂ [38]. Им удалось провести восстановительную циклизацию азосоединения **2** при комнатной температуре и получить 2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2*H*-бензотриазол **4** с выходом 97%.



Полагают, что движущей силой данного превращения является мощная восстанавливающая способность Sm^{2+} [$E^0(\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}) = -1.55 \text{ В}$]. Авторы указывают, что максимальная эффективность данного метода достигается при использовании 7 экв. SmI_2 , при этом в конечной смеси отсутствуют N-оксид и продукт полного восстановления нитрогруппы.

В работе [39] те же авторы синтезировали 2*H*-бензотриазол **4** с выходом 83% при использовании как восстановителя системы 2-бром-2-нитропропан/ Zn . Реакцию проводили при комнатной температуре в смеси $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Необходимым условием для реализации данной методики является полное отсутствие кислорода в реакционной смеси.

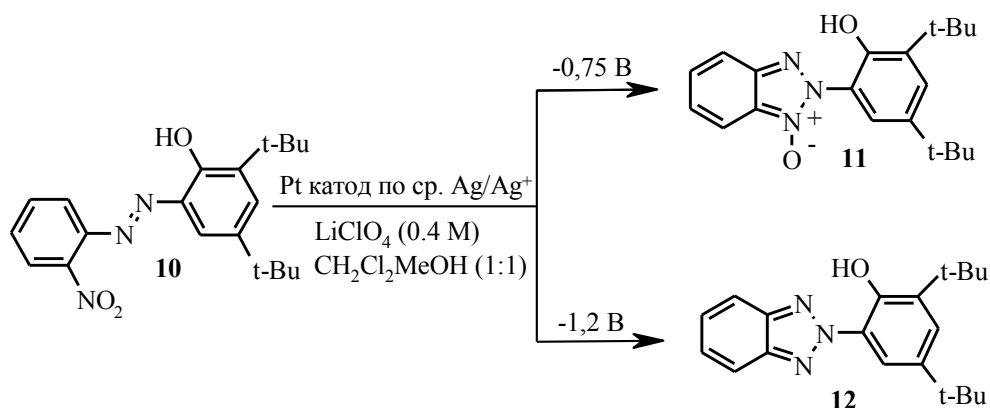
Восстановление 2-нитроазобензолов с замыканием триазольного цикла может также протекать при воздействии пекарских дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae*) в смеси с едким натром [40]. Таким способом из нитроазосоединения **10** были синтезированы 2*H*-бензотриазол **12** и его N-оксид **11**, соотношение которых зависит от количества дрожжей и NaOH , а также от времени выдержки.



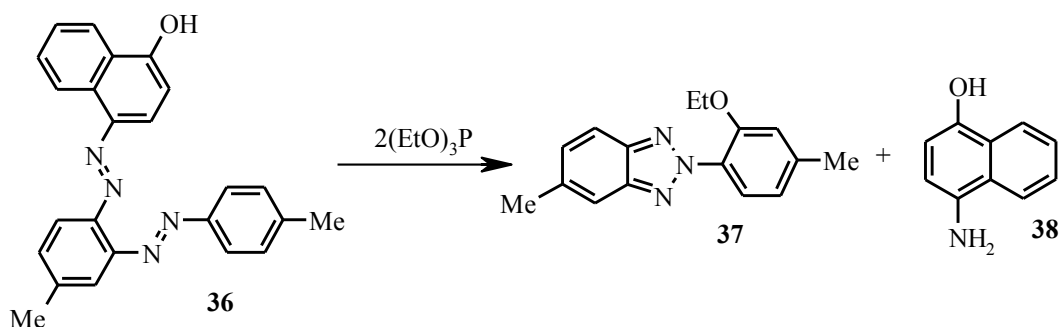
Интересным способом восстановительной циклизации оказалось УФ облучение смеси *o*-нитроазобензола и 10 экв. NaOH в изопропиловом спирте при кипении. В этих условиях за 24 часа был синтезирован 2-(2-гидрокси-3,5-дитретбутилфенил)-2*H*-бензотриазол **12** с выходом 78% [41].

Соединение **12** и его аналоги были получены электрохимическим восстановлением соответствующих азосоединений [42]. Реакцию проводили на платиновом катоде при использовании Ag/Ag^+ в качестве электрода сравнения.

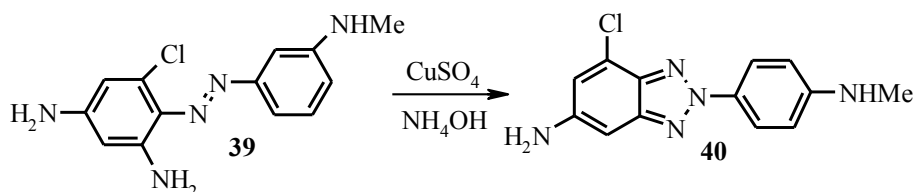
За счет регулирования потенциала можно остановить восстановление на стадии N-оксида (**17**) при -0.75 В, и получить его с выходом 90%. При потенциале $-1,2$ В с высоким выходом получается 2*H*-бензотриазол **12**.



Как показано в работе [43], исходным соединением для восстановительной циклизации с образованием замещенного 2*H*-бензотриазола может также являться *o*-бисазосоединение **36**. При восстановлении одной из азогрупп хлоридом олова в среде этанола получают 5-метил-2-(4-метилфенил)-2*H*-бензотриазол **37** и 4-амино-1-нафтол **38**.

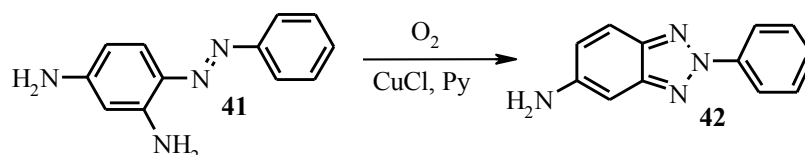


Циклизации с образованием 2*H*-бензотриазолов также подвергаются *o*-аминоазосоединения при окислении. В качестве окислителя часто использовался аммиакат меди (раствор пентагидрата сульфата меди (II) в водном аммиаке) [7, 44]. Таким способом при добавлении к пиридиновому раствору азосоединения **39** аммиаката меди и кипячении в течение 4 часов был получен 5-амино-2-(4-метиламинофенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол **40**.



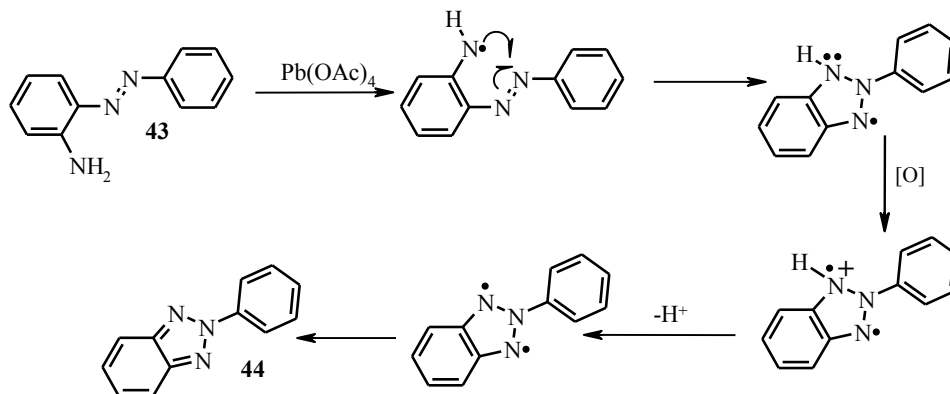
Очевидным преимуществом данного метода синтеза 2-арил-2*H*-бензотриазолов является то, что все остальные заместители остаются неизменными [7].

Эффективный способ проведения окислительной циклизации был предложен М.П. Терпуговой, Ю.И. Амосовым и И.Л. Котлиаревским, согласно которому *o*-аминоазосоединения окисляли кислородом воздуха в присутствии каталитических количеств CuCl в среде пиридина [45]. Выходы целевых 2*H*-бензотриазолов в таких условиях превышали 90%. Примером является окисление 2,4-диаминоазобензола (**41**) в водно-спиртовой среде в присутствии 0.2 моль CuCl на моль соединения **41** в течение 30 мин при комнатной температуре.



Было показано [45], что каталитическая способность, свойственная пиридиновым комплексам CuCl, отсутствует у комплексов солей меди (II).

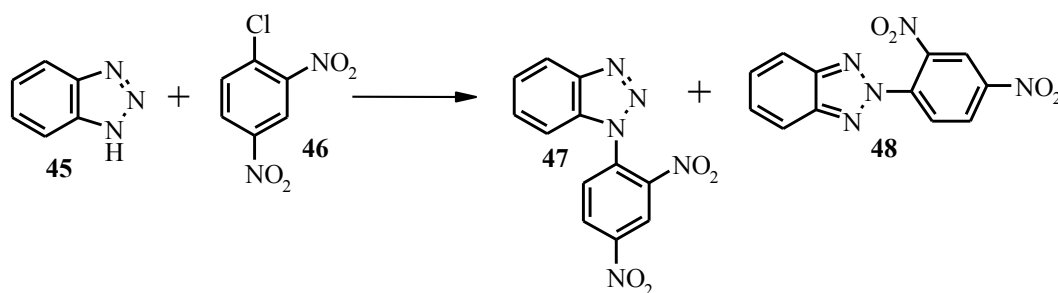
В качестве окислителя для циклизации *o*-аминоазосоединений предложен тетраацетат свинца (IV) [46], при использовании которого проведена циклизация *o*-аминоазобензола **43** в метиленхлориде при температуре 5°C за 20 минут, повышение температуры до 20°C сокращает время реакции до 1 мин. Выход 2-фенил-2*H*-бензотриазола (**44**) составил 73%. Предложен механизм окисления *o*-аминоазобензола:



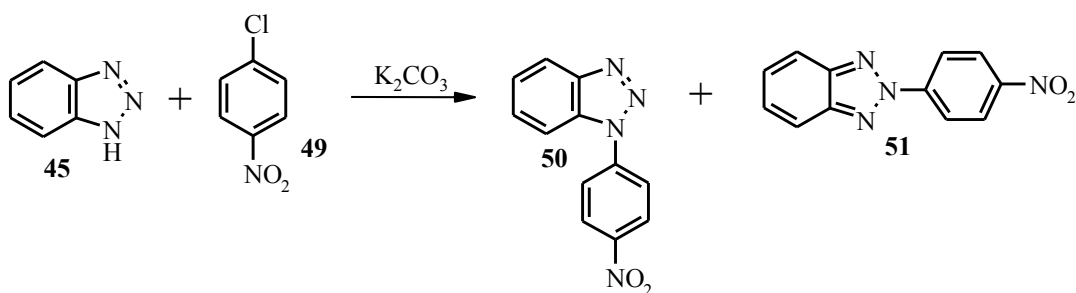
Этот способ не является универсальным, так как при попытке аналогичным образом провести циклизацию 2,4-диаминоазобензола была получена сложная смесь продуктов с наличием в ней лишь следов 5-амино-2-фенил-2*H*-бензотриазола.

Достаточно часто в литературе приводятся способы N-арилирования бензотриазола. В зависимости от условий реакции и реагентов в качестве продуктов были получены N(1)- и N(2)-замещенные в различных соотношениях [47, 48, 5, 49, 50]. При отсутствии селективности это соотношение составляет приблизительно 2:1 в пользу N(1)-замещенного бензотриазола.

М. Камель и М. Али провели арилирование бензотриазола **45** 2,4-динитрохлорбензолом (**46**) и разделение смеси продуктов. Выход 2-(2,4-динитрофенил)-2*H*-бензотриазола (**48**) составил около 25% [51].



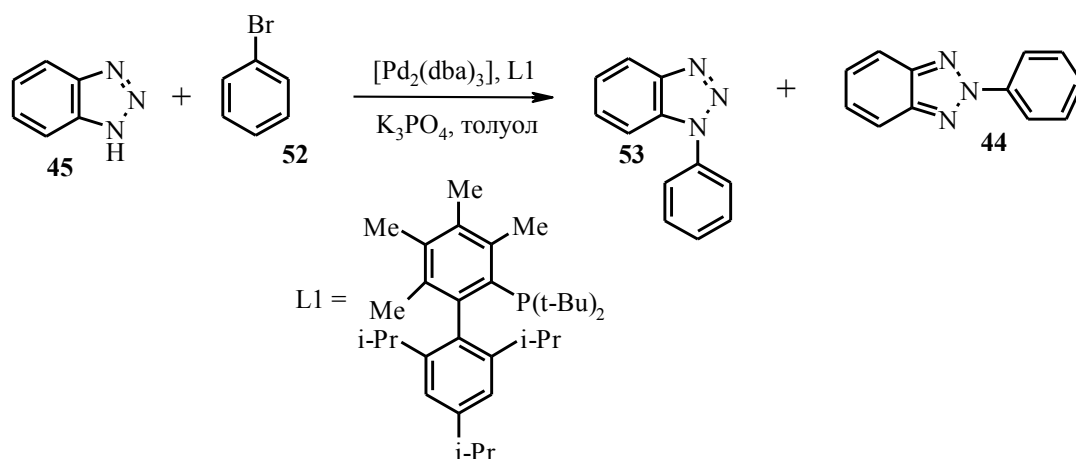
В литературе [15] описано получение 2-(4-нитрофенил)-2*H*-бензотриазола (**51**) N-арилированием бензотриазола *p*-нитрохлорбензолом (**49**) в присутствии K_2CO_3 с выходом 30%.



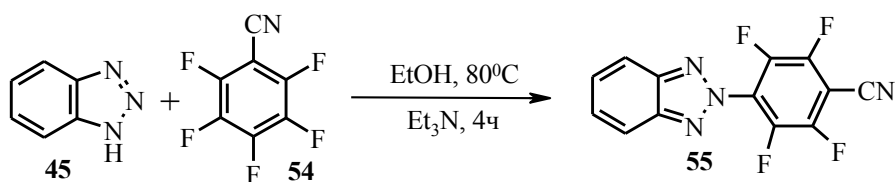
N-Арилирование бензотриазола можно также проводить при ультразвуковой обработке в присутствии основания и бромида трет-бутиламмония в качестве межфазного катализатора без растворителя [52]. В этом случае при взаимодействии бензотриазола **45** с *p*-нитрофторбензолом

получена смесь двух изомеров **50** и **51**, основным из которых является 1*H*-изомер **50**, а выход N(2)-замещенного **51** составил всего 3%.

Повысить селективность N(2)-арилирования позволяет каталитическое арилирования, разработанное С. Уеда с коллегами [5]. При использовании палладиевого катализатора в смеси с дополнительным объемистым лигандом на основе биарилфосфина удалось синтезировать 2-фенил-2*H*-бензотриазол (**44**) с селективностью почти 50%.



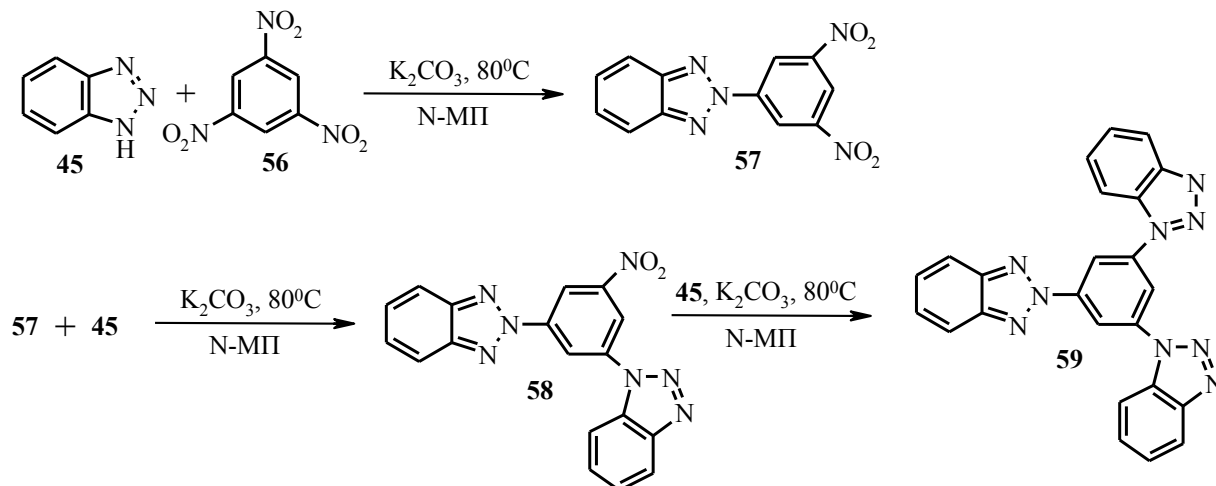
Неожиданные результаты были получены при взаимодействии бензотриазола (**45**) с пentaфторбензонитрилом (**54**) в этиловом спирте при 80°C в присутствии триэтиламина [50]. В этих условиях синтезирован 2-(2,3,5,6-тетрафтор-4-нитрилфенил)-2*H*-бензотриазол (**55**) с выходом 70%, в то время как N(1)-изомер практически отсутствовал.



При замене растворителя (толуол, ТГФ, MeCN) и/или основания (K₂CO₃, KOH, KF, Py) в качестве основного продукта был выделен 1-арил-1*H*-бензотриазол, а выход 2*H*-бензотриазола **55** не превысил 12%.

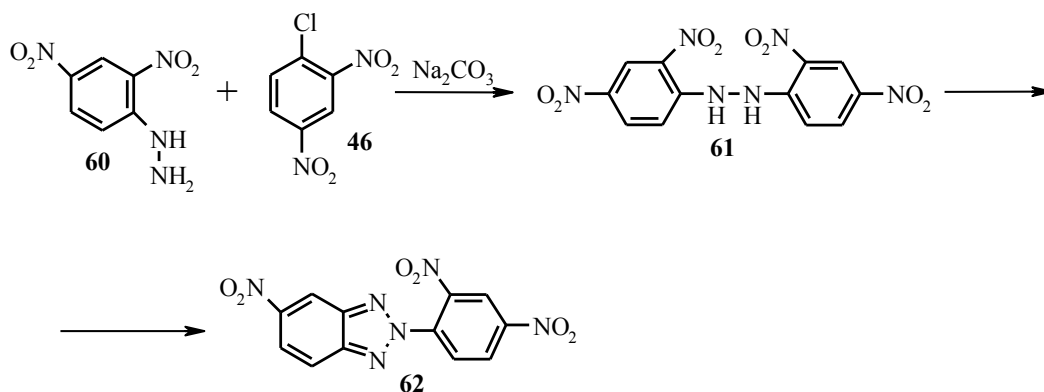
О.Ю. Сапожников и др. [49] описали способ получения 2-(3,5-динитрофенил)-2*H*-бензотриазола (**57**) в качестве основного продукта арилирования бензотриазола (**45**) 1,3,5-тринитробензолом (**56**) в N-метилпирролидоне в присутствии K₂CO₃ при 80°C. Нитрогруппы в 2*H*-

бензотриazole **77** также замещаются на бензотриазольные фрагменты в аналогичных условиях. Только в этом случае образование связи с бензотриазолом происходит уже по N(1) атому азота с получением соединений **58** и **59**.

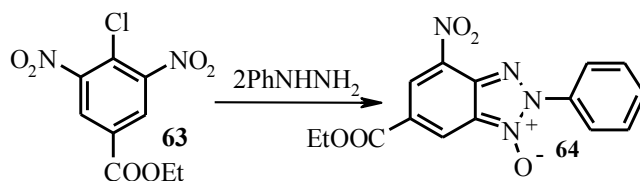


На основании проведенных экспериментов сделан вывод, что N-бензотриазольный фрагмент обладает приблизительно таким же электроноакцепторным -I-эффектом, как и нитрогруппа [49].

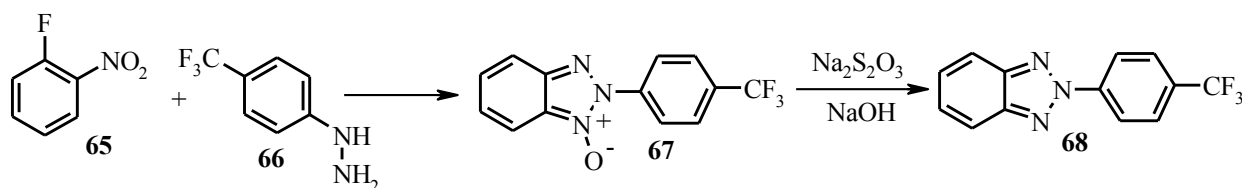
Еще одним способом синтеза замещенных 2-арил-2*H*-бензотриазола является взаимодействие соединений ряда *o*-нитрохлорбензола с замещенными фенилгидразина. Описан метод получения 2-(2,4-динитрофенил)-5-нитро-2*H*-бензотриазола (**62**) при кипячении 2,4-динитрохлорбензола (**46**) с эквимольным количеством 2,4-динитрофенилгидразина (**60**) в этаноле в присутствии карбоната натрия [51]. Как указывают авторы, в ходе реакции хлор замещается с образованием промежуточного гидразосоединения **61**, из которого затем получается целевой 2*H*-бензотриазол **62**.



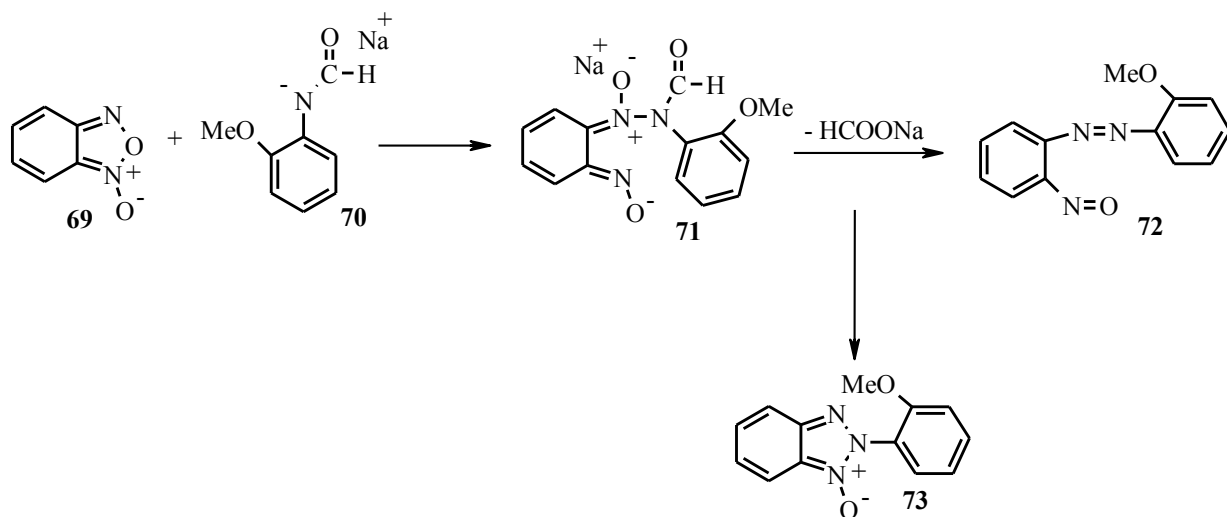
Однако в более современной публикации [53], предлагая аналогичную методику, авторы в качестве продукта указывают не 2*H*-бензотриазол, а N-оксид **64**, несмотря на двукратное количество фенилгидразина.



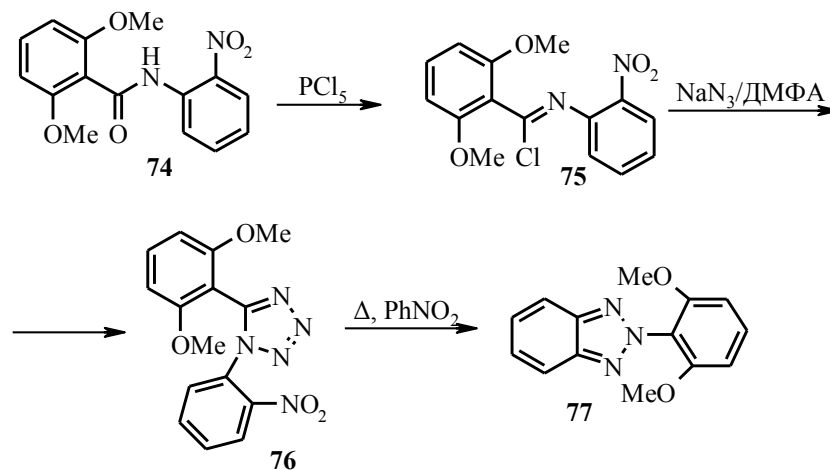
В работах [6, 54], также затрагивающих данный способ получения 2-арил-2*H*-бензотриазолов и их N-оксидов показано, что продуктом взаимодействия *o*-галогеннитробензола с фенилгидразином является N-оксид 2*H*-бензотриазола, который затем восстанавливается избытком фенилгидразина [6], железом в присутствии NH₄Cl [6] или тиосульфатом натрия [54]. Последний способ, в частности, применяли для получения 2-(4-трифторметилфенил)-2*H*-бензотриазола (**68**).



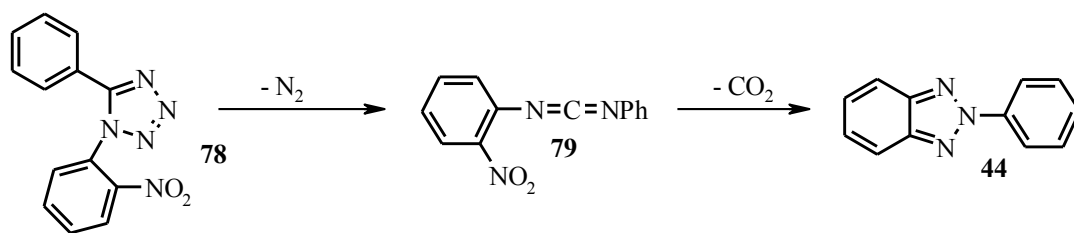
Г. Никлас и Б. Гёрманн разработали способ получения N-оксида 2*H*-бензотриазола при взаимодействии бензофуруксана (**69**) (некоторые способы его получения указаны в источниках [55, 56]) с натриевыми солями замещенных форманилида [57]. При проведении реакции в толуоле и в атмосфере азота был синтезирован 2-(2-метоксифенил)-2*H*-бензотриазол-1-оксид (**73**) с выходом 54%.



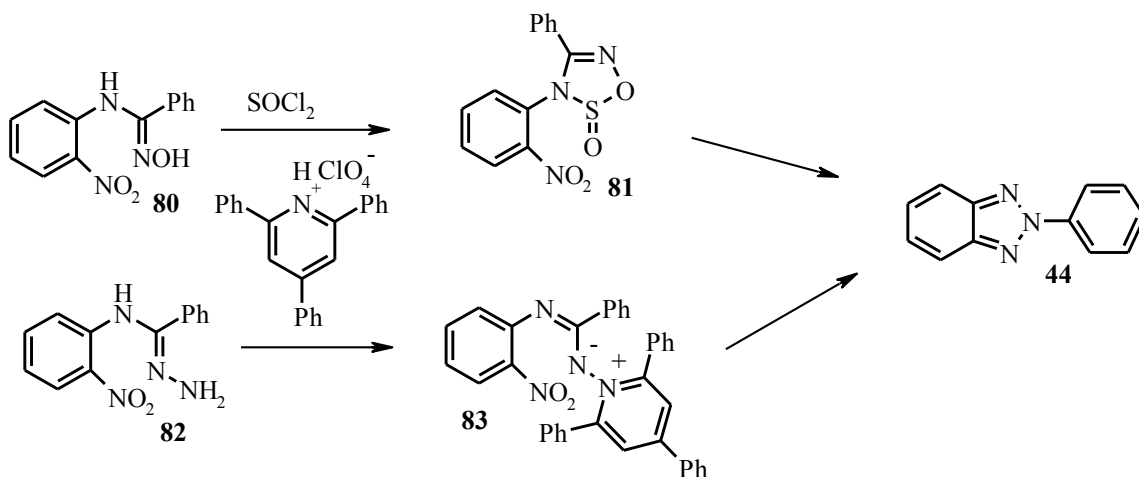
2-Арил-2H-бензотриазолы можно получать термическим разложением замещенных 1-(2-нитрофенил)-1H-тетразола [58, 59, 60]. Так, 2-(2,6-диметоксифенил)-2H-бензотриазол (77) был синтезирован исходя из 2-нитробензанилида 74. После реакции соединения 74 с пентахлоридом фосфора синтезированный бензимидаилхлорид 75 обрабатывали азидом натрия и получали 5-(2,4-диметоксифенил)-1-(2-нитрофенил)-1H-тетразол (76), при кипячении которого в нитробензоле был синтезирован целевой 2H-бензотриазол 77 [58].



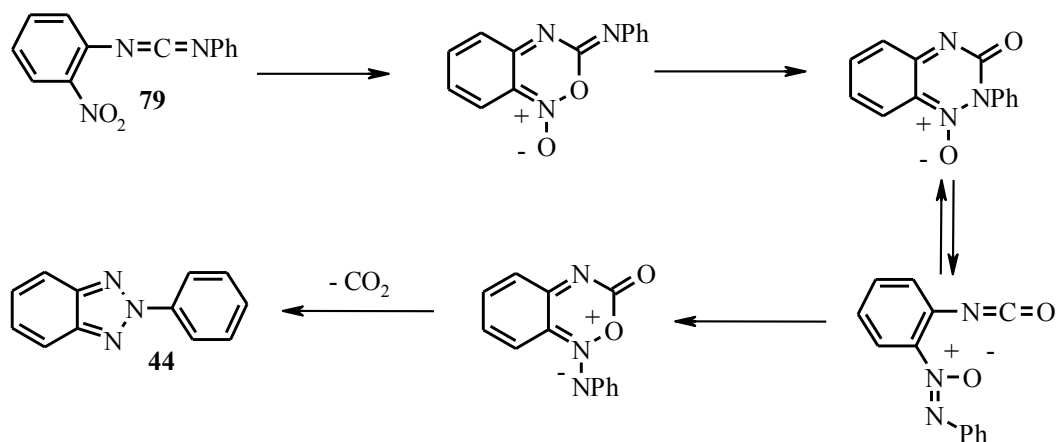
П. Хоутон провел исследование механизма термолитического разложения замещенных 1H-тетразола, в результате которого установил, что интермедиатом в данной реакции является 2-нитрофенил(фенил)карбодиимид (98) [60].



При термоллизе других прекурсоров карбодиимида **79** также был получен 2-фенил-2*H*-бензотриазол (**44**). Лучшие результаты достигнуты при термоллизе 3,4-диарилоксатиадиазола-2-оксида **81**, N^2 -(2,4,6-трифенилпиридинию)- N^1 -(2-нитрофенил)бензамидинида (**83**) и карбодиимида **79**. Оксатиадиазол **81** был получен из амидоксима **80** и SOCl_2 , а бензамидинид **83** взаимодействием амидразона **82** с перхлоратом 2,4,6-трифенил-пиридиния.

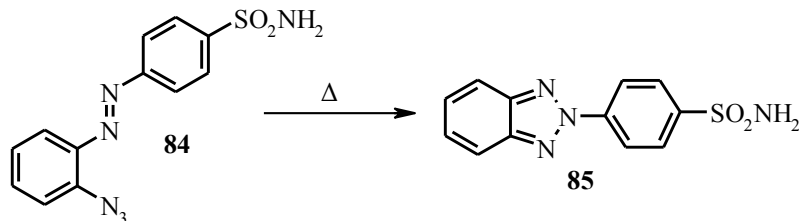


Авторы [60] также предложили механизм образования 2*H*-бензотриазола из карбодиимида **79**.

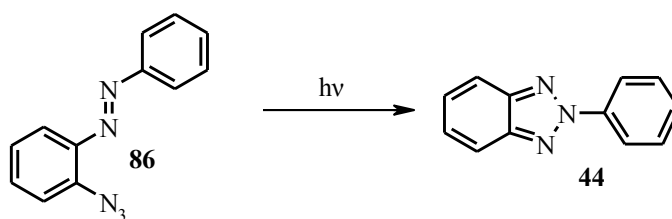


Замещенные 2-арил-2*H*-бензотриазола были также синтезированы при термическом разложении соответствующего *o*-азидоазобензола в гексане или

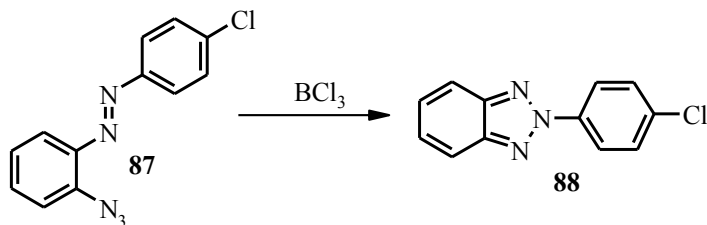
тетрагидрофуране [61]. Исходные азосоединения получали взаимодействием 2-азидоанилина с замещенными нитрозобензолами. Отмечена высокая эффективность данного метода при синтезе 2-(4-аминосульфонилфенил)-2*H*-бензотриазола (**85**).



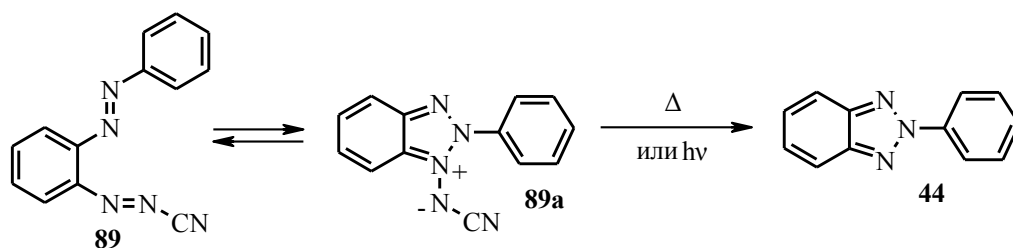
Изучена возможность превращения 2-азидоазобензола (**86**) в 2-фенил-2*H*-бензотриазол (**44**) в условиях фотолиза [62]. Для осуществления реакции азидоазобензол в 2-метилтетрагидрофуране подвергали воздействию монохроматического излучения с длиной волны 365 нм при температуре от 20 до 77 К.



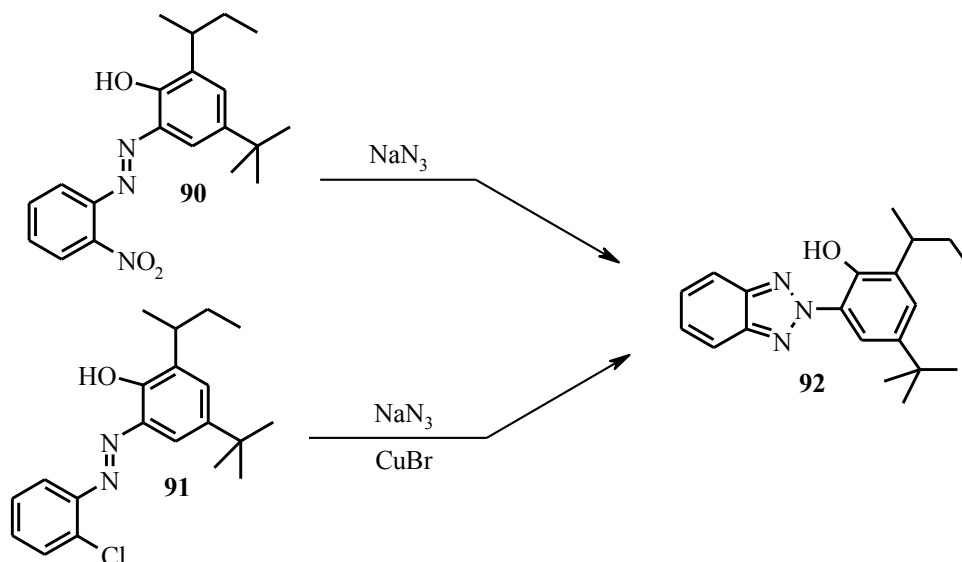
Показано, что 2-азидоазобензолы способны превращаться в 2*H*-бензотриазолы и под действием хлорида бора. Таким способом из 2-азидо-4'-хлоразобензола (**87**) при 20°C в темноте в течение 10 минут был получен 2-(4-хлорфенил)-2*H*-бензотриазол (**88**) с выходом 94% [63].



Превращению в 2-фенил-2*H*-бензотриазол **44** при нагревании или УФ-облучении также подвергается *o*-(фенилазо)фенилдиазоцианид (**89**) [64]. Для фотолиза использовали бензольный раствор, для термолиза фенил-диазоцианид **89** нагревали до 150-160°C без растворителей.

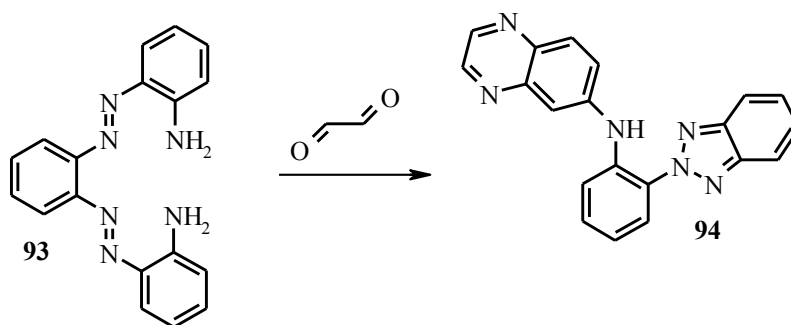


Азобензолы, содержащие в положении 2 атом хлора или нитрогруппу, действием азиды натрия были превращены в соответствующие 2-арил-2*H*-бензотриазолы [65]. Таким способом при нагревании 2-(2-бутил)-4-третбутил-6-(2-хлорфенилазо)фенола (**91**) или его 2'-нитроаналога **90** в ДМФА с NaN₃ был получен 2*H*-бензотриазол **92**.



В случае хлорзамещенного **91** необходимо использование катализатора CuBr в количестве 1 мол. % по отношению к исходному соединению.

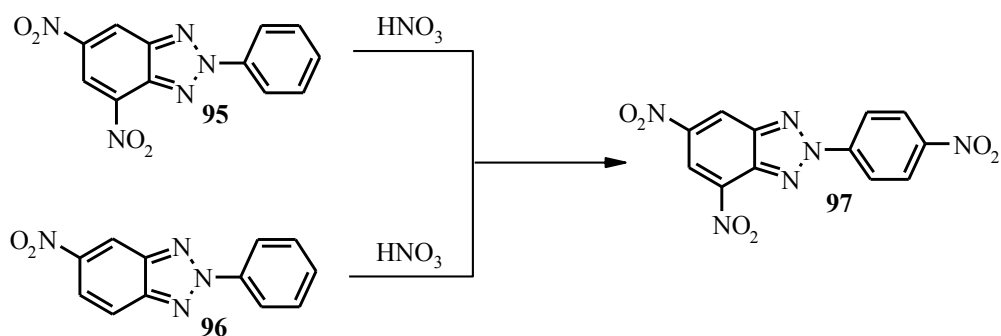
Необычное превращение обнаружили П. Скрабал и М. Хохл-Блумер [66] при взаимодействии соединения **93** с двумя фрагментами *o*-аминоазобензола с глиоксалем, которое привело к образованию 2-(2-2*H*-бензотриазолил)-N-(6-хиноксалинил)анилина (**94**).



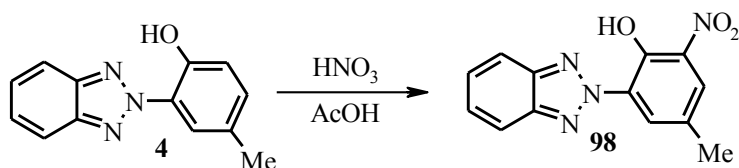
1.2. Химические превращения замещенных 2-арил-2*H*-бензотриазола

В литературе описаны разнообразные примеры химических превращений 2-фенил-2*H*-бензотриазолов, обусловленных влиянием бензотриазольного фрагмента и заместителей на химические свойства.

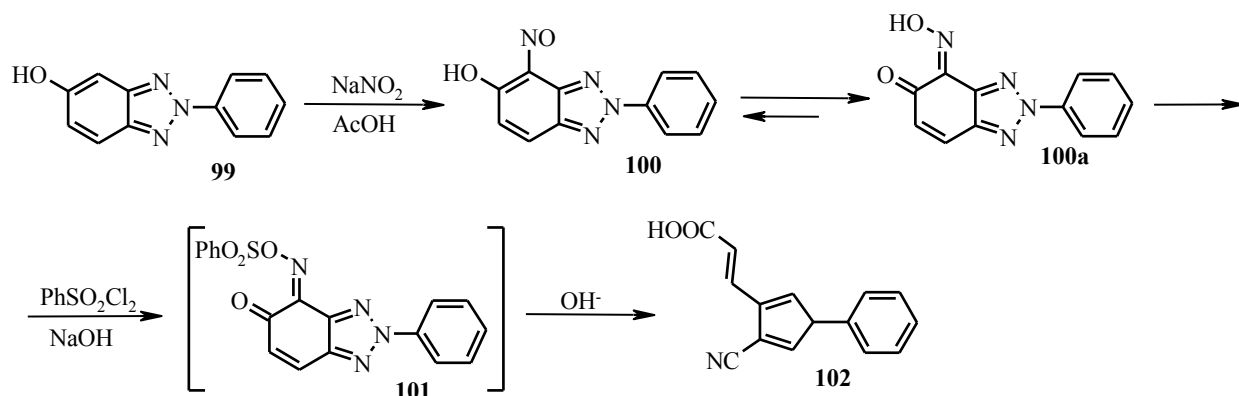
Авторы [51] изучили нитрование замещенных 2*H*-бензотриазола азотной кислотой в присутствии серной кислоты. В случае 4,6-динитро-2-фенил-2*H*-бензотриазола (**95**) нитрогруппа вступает в *n*-положение фенильного фрагмента с образованием 4,6-динитро-2-(4-нитрофенил)-2*H*-бензотриазола (**97**), который получается и при нитровании в аналогичных условиях 5-нитро-2-фенил-2*H*-бензотриазола (**96**).



Гидроксигруппа в положении 2 фенильного фрагмента способствует введению нитрогруппы в положение 3' при нитровании Тинувина Р (**4**) азотной кислотой в уксусной кислоте с образованием 2-(2-гидрокси-5-метил-3-нитрофенил)-2*H*-бензотриазола (**98**) [67].

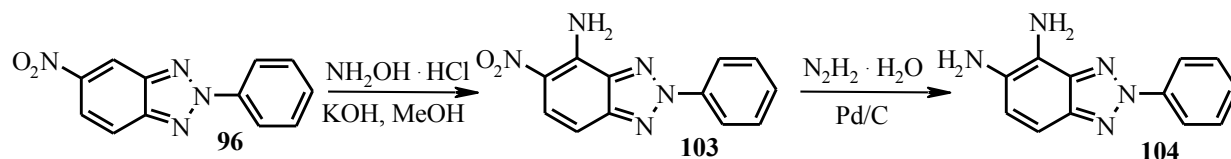


Действием нитрита натрия в присутствии ледяной уксусной кислоты на 5-гидрокси-2-фенил-2*H*-бензотриазол (**99**) было осуществлено введение нитрозогруппы в положение 5 бензотриазола (соединение **100**) [68].

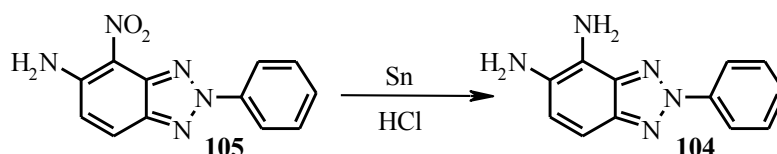


При воздействии на полученное соединение **100** бензолсульфохлорида происходит раскрытие бензольного цикла бензотриазольного фрагмента по связи C(4)-C(5) с образованием *цис*-2-фенил-4-циано-5-карбоксивинил-1,2,3-триазола **102**.

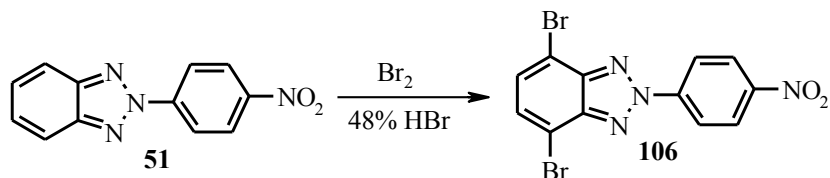
В [69] описана возможность введения аминогруппы в бензотриазольный фрагмент реакцией нуклеофильного замещения атома водорода. В частности, воздействием гидрохлорида гидроксиламина на 5-нитро-2-фенил-2*H*-бензотриазол (**96**) в присутствии едкого кали в среде метанола было синтезировано *о*-нитроаминосоединение **103**. Его восстановление гидразин-гидратом с использованием палладиевого катализатора приводит к получению *о*-диаминосоединения **104**.



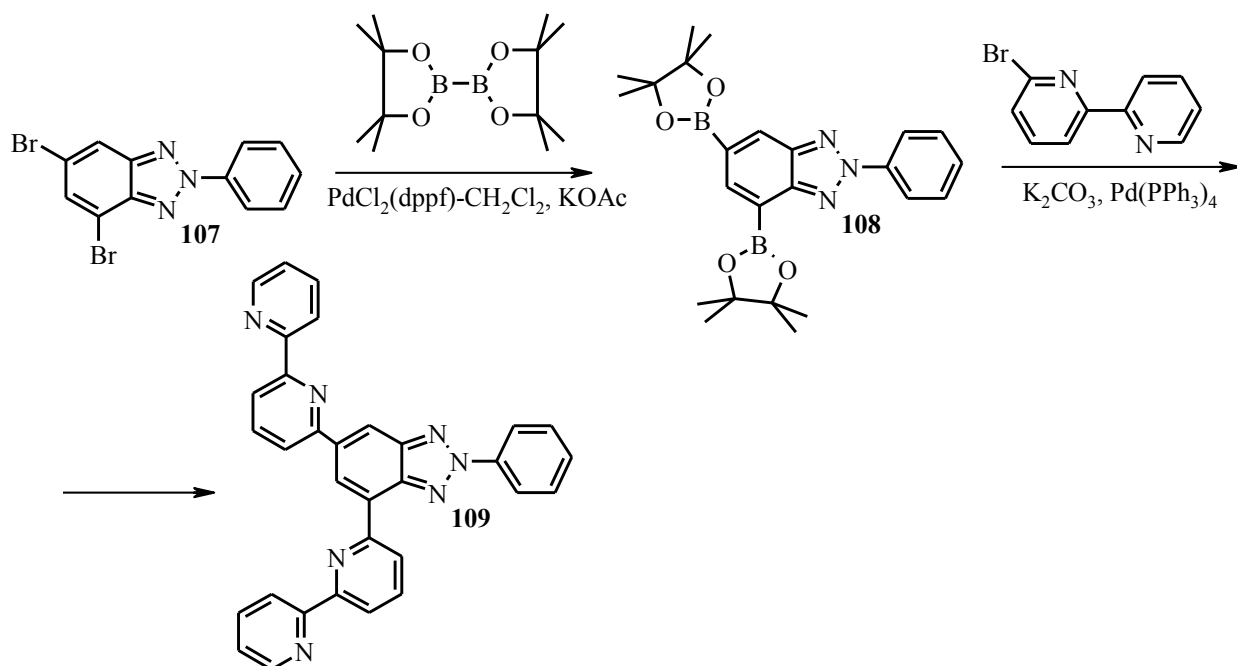
Соединение **104** также может быть получено восстановлением изомерного *о*-нитроаминосоединения **105** оловом в солянокислой среде [70].



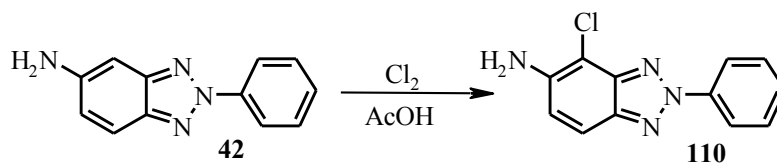
При наличии электроноакцептора в фенильном фрагменте бромирование бензотриазола **51** в 48% бромоводородной кислоте приводит к получению 4,7-дибромзамещенного **106**, являющегося промежуточным продуктом при получении соединений, перспективных для изготовления органических элементов солнечных батарей [15].



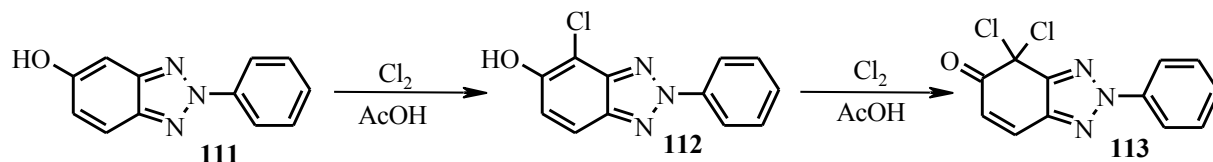
Вещества, востребованные для электролюминесцентных композиций, были синтезированы замещением атомов брома в 4,6-дибром-2-фенил-2H-бензотриазоле (**107**) [16]. При взаимодействии дибромзамещенного **107** с биспинаколатом дибора в присутствии ацетата калия и $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ в качестве катализатора получено соединение **108**, которое реакцией с 6-бром-[2,2']-бипиридином превращено в бензотриазол **109**.



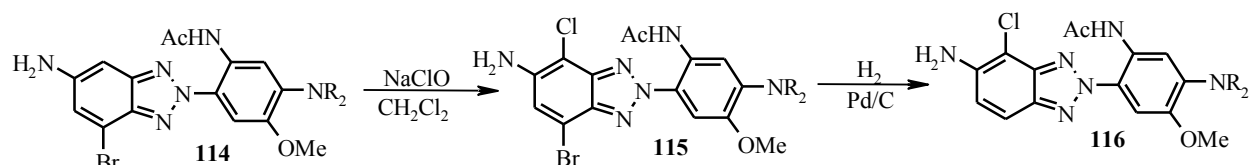
Характер протекания реакции хлорирования замещенных 2-фенил-2H-бензотриазола газообразным хлором в среде уксусной кислоты зависит от заместителя в положении 5 бензотриазола [71]. В случае 5-аминосоединения **42** образуется только 4-моноклорзамещенный бензотриазол **110**.



При воздействии хлора на 5-гидроксисоединение **111**, образующееся 4-моноклорсоединение **112** может подвергаться дальнейшему хлорированию с образованием 4,4-дихлорсоединения **113** [71].

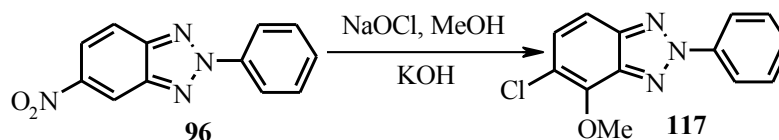


Для введения атома хлора в бензотриазол используют также гипохлорит натрия в среде метиленхлорида [72]. Таким методом было синтезировано соединение **115**.



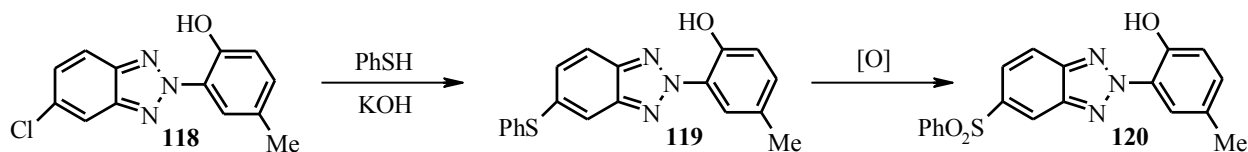
Указанный замещенный 2*H*-бензотриазол **115** можно подвергнуть восстановительному дебромированию водородом в присутствии 5% палладия на угле с образованием 5-амино-4-хлор-2*H*-бензотриазола **116** [73].

Интересной для получения замещенных 2-арил-2*H*-бензотриазола является реакция галогеналкоксилирования бензотриазольного цикла [74]. Установлено, что при взаимодействии 5-нитро-2-фенил-2*H*-бензотриазола (**96**) с гипохлоритом натрия в метаноле в среде KOH происходит одновременно замещение нитрогруппы на атом хлора и введение метоксигруппы в положение 4 бензотриазола.

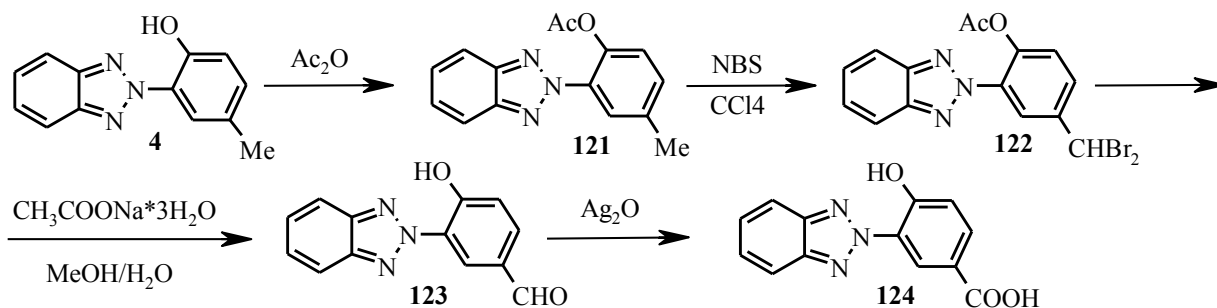


Описано замещение атома хлора в положении 5 бензотриазольного цикла на серосодержащие группы [75, 76]. При кипячении 2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-5-хлор-2*H*-бензотриазола (**118**) с тиофенолом в водном ДМФА в

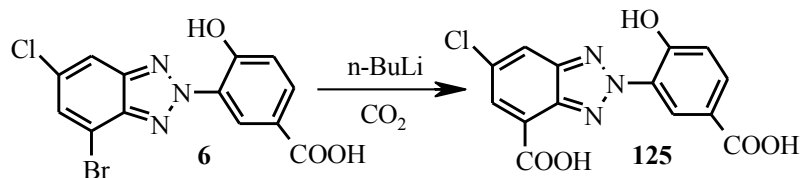
присутствии КОН синтезировано соединения **119**, окисление которого *m*-хлорнадбензойной кислотой приводит к образованию 5-фенилсульфонилзамещенного **120**.



Для введения формильной, а затем карбоксильной группы в положение 5 фенильного кольца предложена многостадийная модификация метильной группы в Тинувине Р (**4**) [19]. В исходном соединении проводили ацилирование гидроксигруппы избытком уксусного ангидрида, затем *N*-бромсукцинимидом бромировали метильную группу получая соединение **122**, в котором действием ацетата натрия в водном метаноле превращали дибромметильную группу в альдегидную и снимали *O*-ацетильную защиту. На заключительной стадии действием оксида серебра соединение **123** окисляют до карбоновой кислоты **124**.

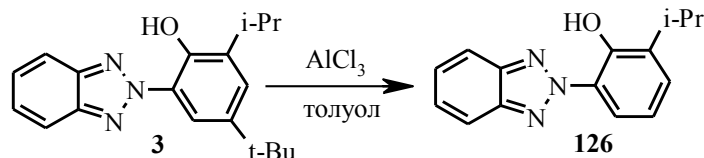


Карбоксильную группу в бензотриазольный фрагмент вводили селективным замещением атома брома при добавлении сухого CO₂ в смесь 2*H*-бензотриазола **6** и *n*-бутиллития в петролейном эфире [21].

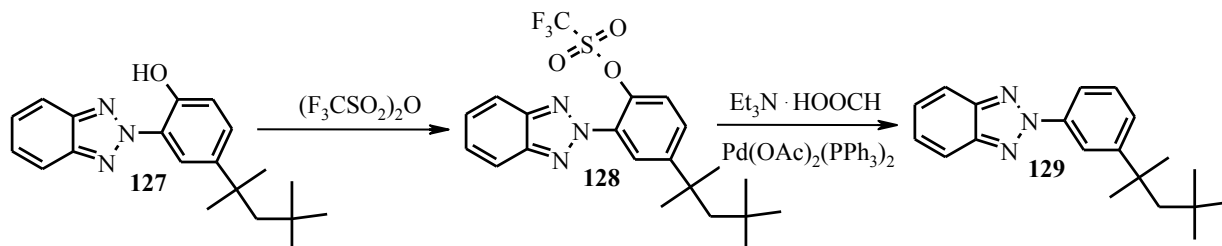


Полученную дикарбоновую кислоту **125** использовали для синтеза полиэфиров, которые являются эффективными УФ-абсорберами.

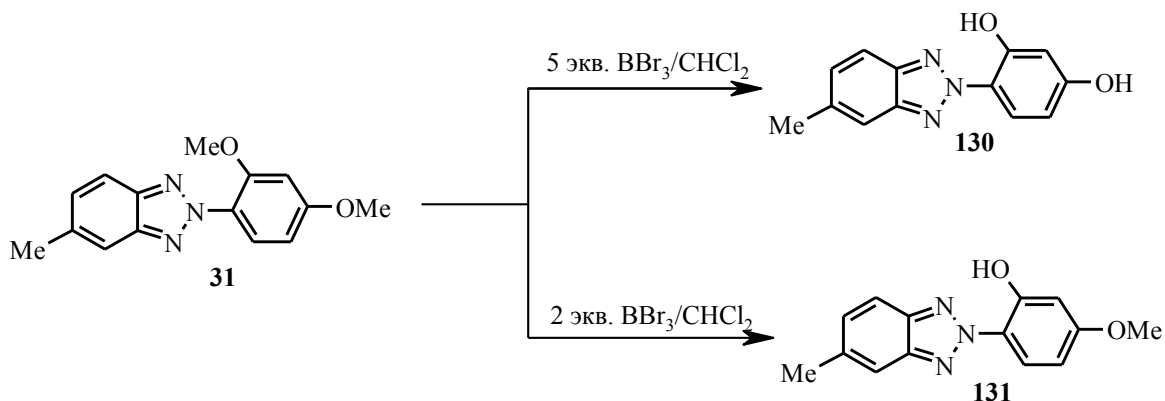
В литературе описана возможность удаления трет-алкильной группы в соединении **3** действием безводного хлорида алюминия в среде толуола [18, 77] с получением 2-арил-2*H*-бензотриазола **126**, синтез которого не возможен методом восстановительной циклизации.



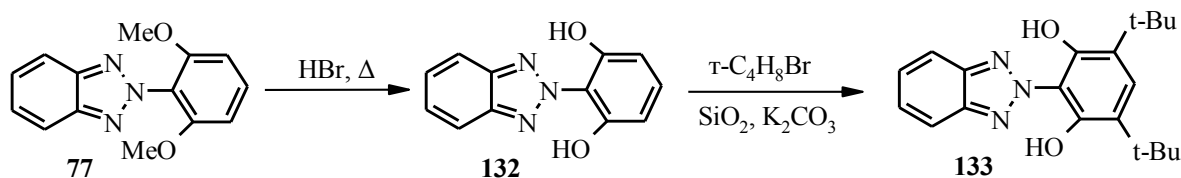
Как показано в работе [54] на примере 2-[2-гидрокси-5-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]-2*H*-бензотриазола (**127**), при необходимости можно осуществлять удаление гидроксигруппы. Для этого реакцией соединения **127** с ангидридом трифторметансульфокислоты был получен эфир **128**, который при обработке гидроформиатом триэтиламина в присутствии ацетата палладия с трифенилфосфином в качестве катализатора был превращен в 2-арил-2*H*-бензотриазол **129**.



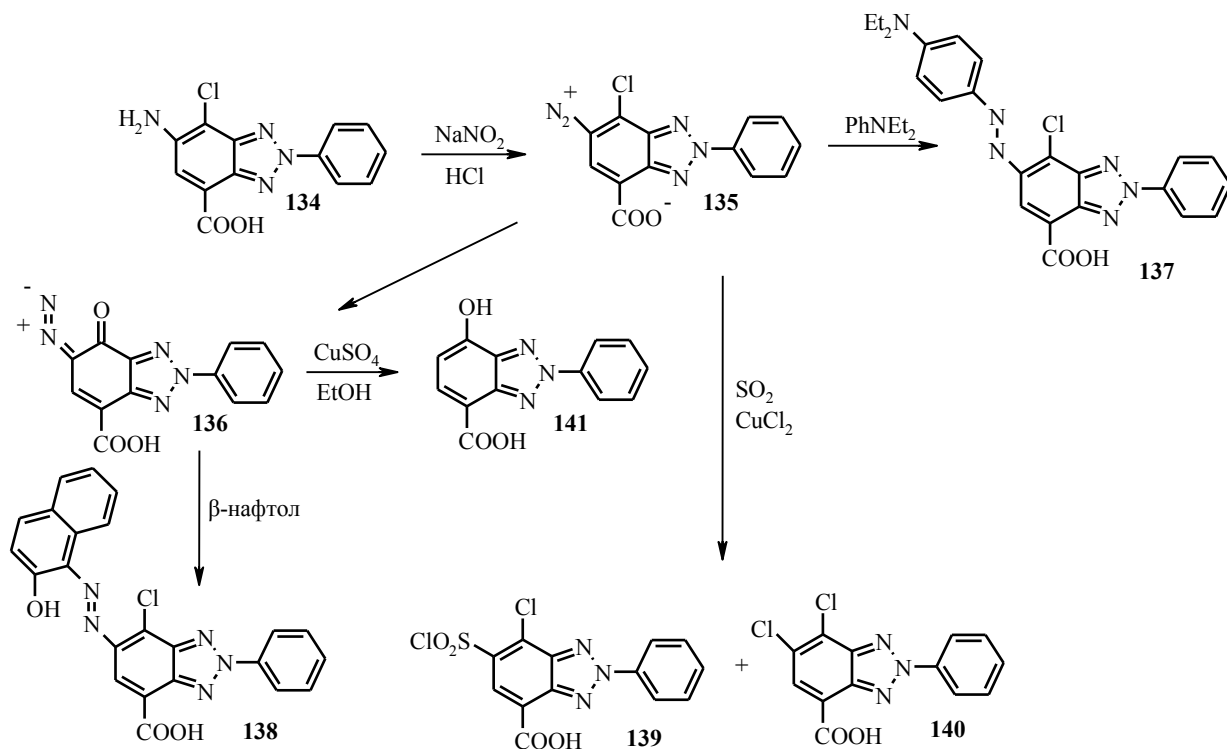
Авторы [34] с помощью BBr_3 провели деметилирование 5-метил-(2,4-диметоксифенил)-2*H*-бензотриазола (**31**), которому можно подвергнуть одну или две метоксигруппы фенильного фрагмента.



В работе [58] описана возможность деметилирования 2- и 5-метоксигрупп в соединении **77** с использованием бромоводорода, в той же статье указано на возможность последующего введения трет-бутильных групп в положения 3 и 5 фенильного остатка без использования растворителя.



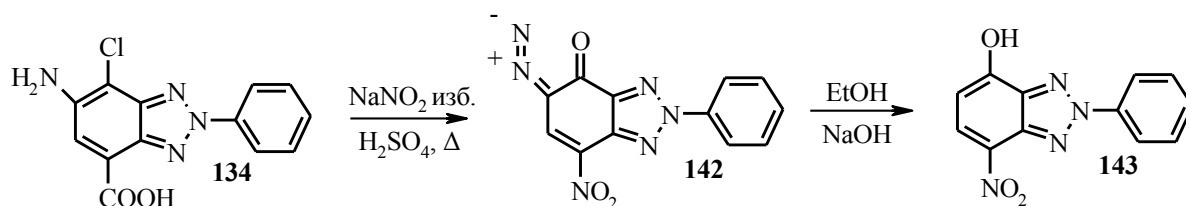
Отдельное внимание следует обратить на возможность преобразования аминов ряда 2-арил-2*H*-бензотриазола при диазотировании [78, 79]. Авторами изучены особенности диазотирования 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **134**. В зависимости от условий соединение **134** превращено как в соль диазония **135**, так и в хинондиазид **136** [78].



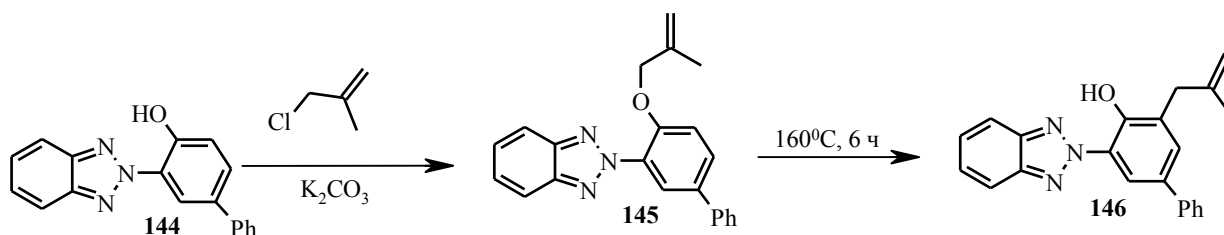
Для получения хинондиазида **136** диазотирование проводили при повышенной температуре в серной кислоте или прибавляли карбонат натрия до $pH = 6$ к реакционной смеси, содержащей соль диазония. Полученные диазосоединения вступают в реакцию с *N,N*-диэтиланилином или β -нафтолом с образованием соответствующих азосоединений **137** и **138**, или подвергаются

другим превращениям. В частности, при кипячении хинондиазида **136** в этаноле в присутствии $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, диазогруппа замещается на водород, а при добавлении к соли диазония **135** SO_2 в ледяной уксусной кислоте и хлорида меди (II) образуются соединения **139** и **140**.

В статье [79] показана возможность замещения карбоксильной группы на нитрогруппу при проведении диазотирования 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **134** избытком нитрита натрия в жестких условиях.

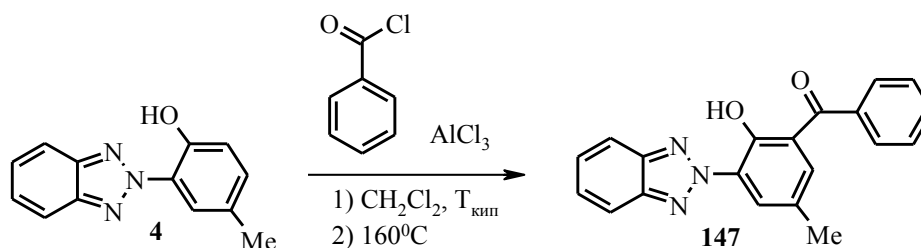


Наличие 2'-гидроксигруппы в молекуле 2-фенил-2*H*-бензотриазола позволяет вводить в положение 3 фенильного кольца различные заместители. При нагревании 3-(2*H*-бензотриазол-2-ил)-бифенил-4-ола (**144**) с аллилхлоридом в присутствии K_2CO_3 и KI и последующей термической перегруппировке полученного эфира **145** был синтезирован 2*H*-бензотриазол **146** с 2-метил-2-пропеновым заместителем [35].

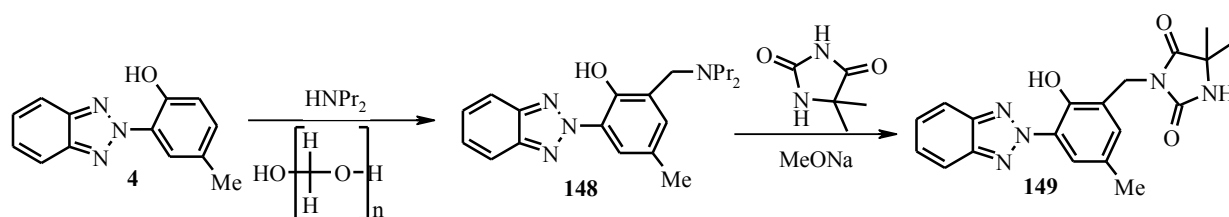


В патенте [80] установлено эффективное влияние молекулярных сит в реакционной массе при таком введении аллильного заместителя, а при размере сит 3-4 Å получен продукт максимальной чистоты и с высоким выходом.

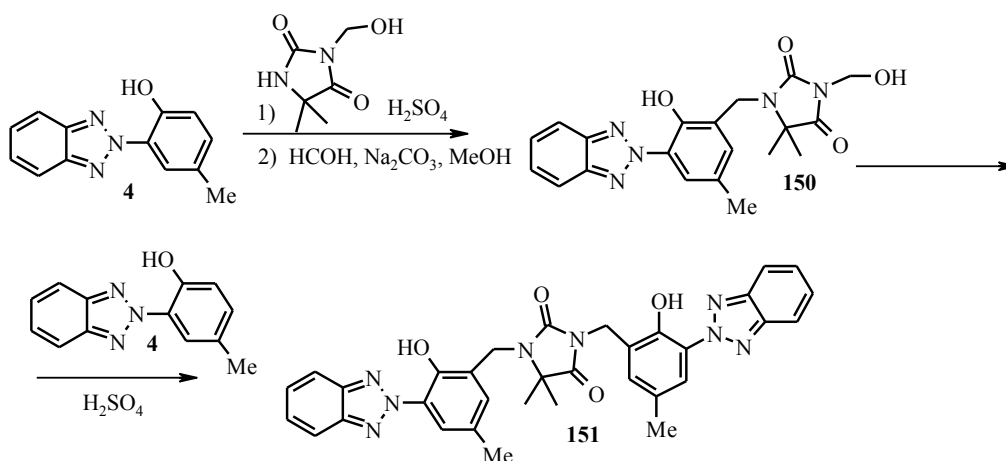
Для введения карбонилсодержащего заместителя (ацетил, бензоил и т.д.) в Тинувин Р (**4**) проведено ацилирование гидроксигруппы, например, бензоил хлоридом с последующим термолизом полученного эфира при 160°C [81] с образованием 2-(3-бензоил-2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола (**147**).



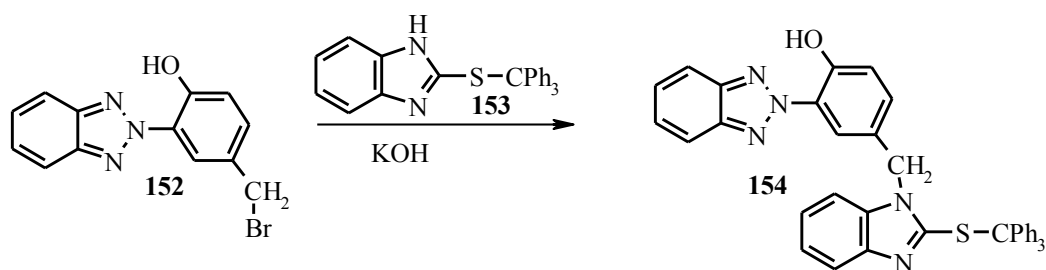
При наличии гидроксигруппы в 2-арильном заместителе в 2*H*-бензотриазол можно вводить гетероциклические фрагменты. Как правило, сначала проводят аминометилирование, используя параформ и диалкиламин, после чего осуществляют модификацию N,N-диалкиламинометилзамещенного [82, 83]. Описан способ введения 5,5-диметил-2,4-имидазолидиндионного фрагмента в молекулу Тинувина Р (4) с получением соединения **149**. Для этого проводят взаимодействие интермедиата **148** с 5,5-диметил-2,4-имидазолидиндионом в присутствии метилата натрия при 168°C в течение 30 часов [82].



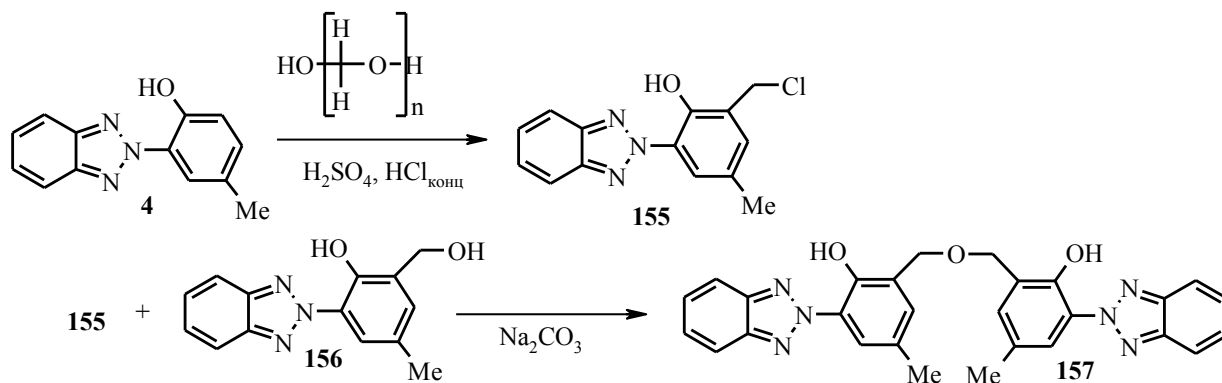
Данный гетероциклический фрагмент может быть связан и с двумя остатками 2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2*H*-бензотриазола (4) [84]. В этом случае сначала проводят реакцию бензотриазола 4 с N(1)-гидроксиметил-5,5-диметилгидантоином, а полученное соединение **150** подвергают взаимодействию с бензотриазолом 4.



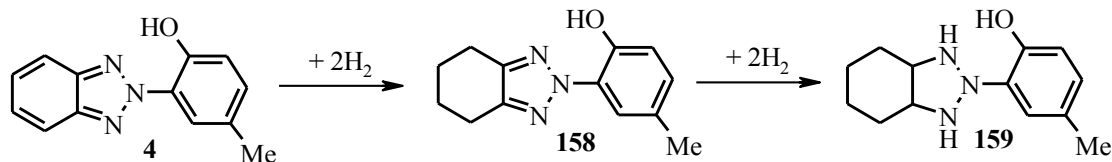
Наличие галогенметильной группы в фенильном фрагменте расширяет синтетические возможности в ряду 2-арил-2*H*-бензотриазолов. Для придания свойств антиоксиданта в молекулу дополнительно вводят 2-меркаптобензимидазольный фрагмент [85]. Первоначально из 2-меркаптобензимидазола и трифенилметилхлорида получают соединение **153**, которое взаимодействует с 2-(2-гидрокси-5-бромметилфенил)-2*H*-бензотриазолом (**152**) в атмосфере аргона с образованием 2-(2*H*-бензотриазол-2-ил)-4-{[2-(триметилтио)-1*H*-бензимидазол-1-ил]метил}фенола (**154**). В этом соединении триметильную защиту снимают при кипячении в смеси уксусной кислоты и метанола.



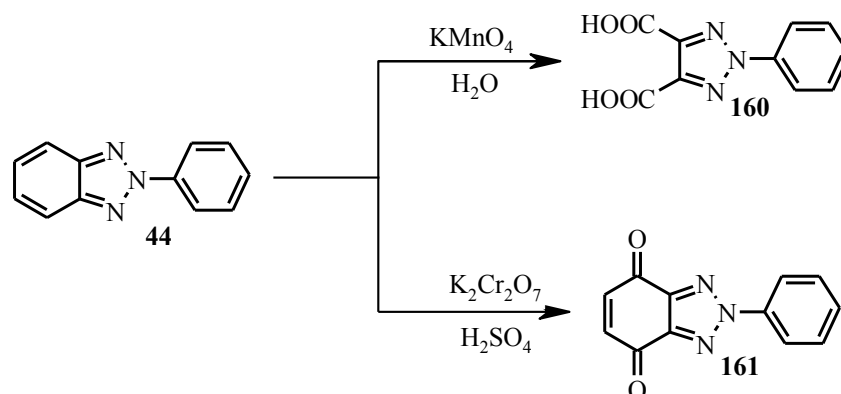
Хлорметилирование 2-(2-гидрокси-5-метил)-2*H*-бензотриазола (**4**) параформом в соляной кислоте при 90°C в течение 6 часов приводит к получению хлорметилзамещенного **155** [2, 77], взаимодействие которого со спиртами и карбоновыми кислотами приводит к образованию эфиров. В частности, реакция с бензотриазолом **156**, содержащим 3'-гидроксиметильную группу позволила получить эфир с двумя 2-фенил-2*H*-бензотриазольными остатками **157** [2].



Замещенные 2-фенил-2*H*-бензотриазола гидрируются с использованием никеля Ренея или других катализаторов [54, 86]. Авторы [86] установили, что присоединение водорода к молекуле бензотриазола происходит по следующей схеме:

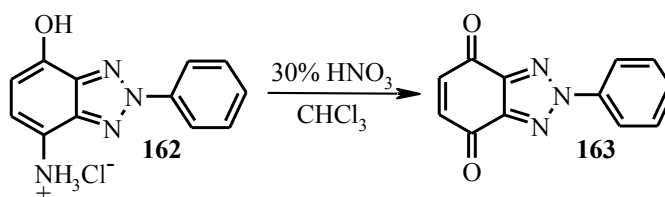


Исследование окисления 2-фенил-2*H*-бензотриазола (**44**) провели Р. Амие, Н. Эванс и П. Винне [87]. Было показано, что кипячение в водном растворе перманганата калия приводит к образованию дикарбоновой кислоты **160**, а нагревание в 60% серной кислоте с дихроматом калия дает 2-фенил-2*H*-бензотриазол-4,7-дион (**161**).

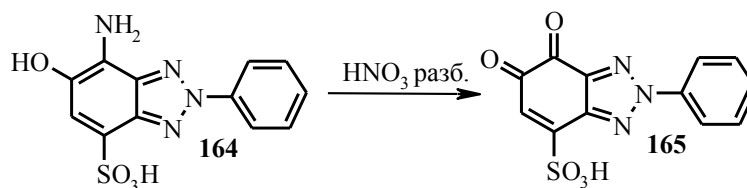


Авторы [87] проводили также фотолиз 2-фенил-2*H*-бензотриазола, облучая его УФ-светом с длиной волны 272 нм в течение 300 часов, в результате чего с выходом 93% был получен продукт окисления (**160**).

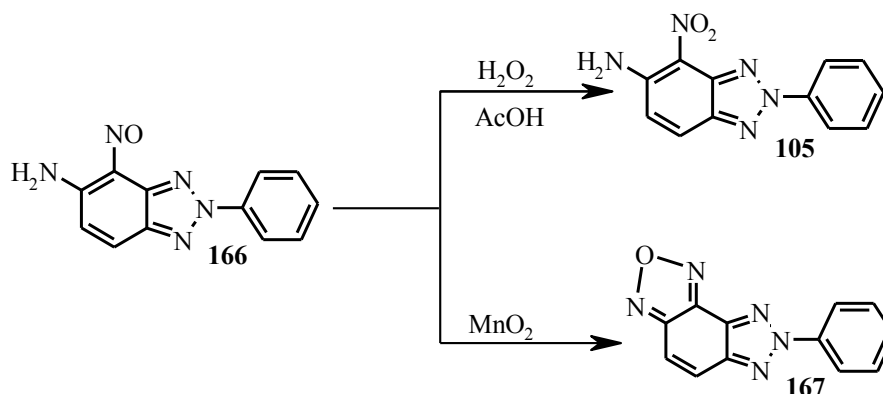
Окислением *o*- и *n*-аминогидроксизамещенных бензотриазола разбавленной азотной кислотой можно получить соответствующие хиноны [88, 89]. Так, при окислении гидрохлорида 4-амино-7-гидрокси-2-фенил-2*H*-бензотриазола (**162**) был получен 2-фенил-2*H*-бензотриазол-4,7-дион (**163**) [88].



А в случае окисления *o*-аминогидроксисоединения **164** образуется, как указано в [89], *o*-хинон **165**



В работе [90] авторы изучали окисление 5-амино-4-нитрозо-2-фенил-2*H*-бензотриазола (**166**). Показано, что при воздействии на указанное соединение 30% перекиси водорода в реакции участвует только нитрозогруппа, и образуется нитросоединение **105**, а окисление диоксидом марганца затрагивает также аминогруппу, приводя к образованию фуразанового цикла (соединение **167**)



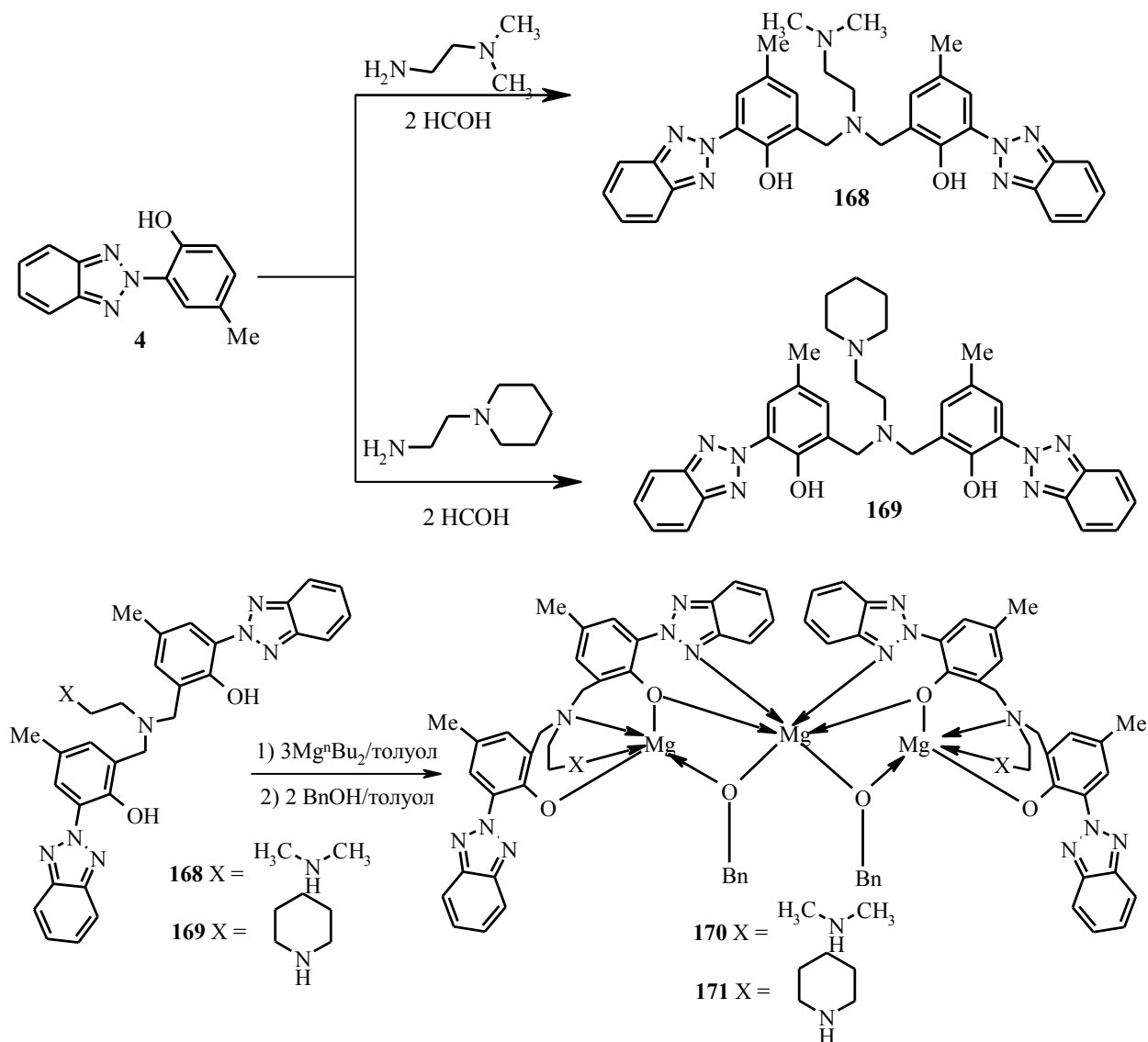
Таким образом приведенные в литературе способы синтеза 2-арил-2*H*-бензотриазолов, а также химические превращения базовых соединений позволяют получать широкий спектр новых производных 2*H*-бензотриазола с целью дальнейшего изучения зависимости их свойств от строения молекулы и поиска областей их практического использования.

1.3. Комплексообразование замещенных 2-арил-2*H*-бензотриазола

Первые исследования, направленные на изучение комплексообразующих свойств соединений ряда 2-арил-2*H*-бензотриазола, были проведены в последней четверти прошлого столетия [8]. Тогда при изучении внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) у 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазолов обратили внимание на влияние образования дополнительных

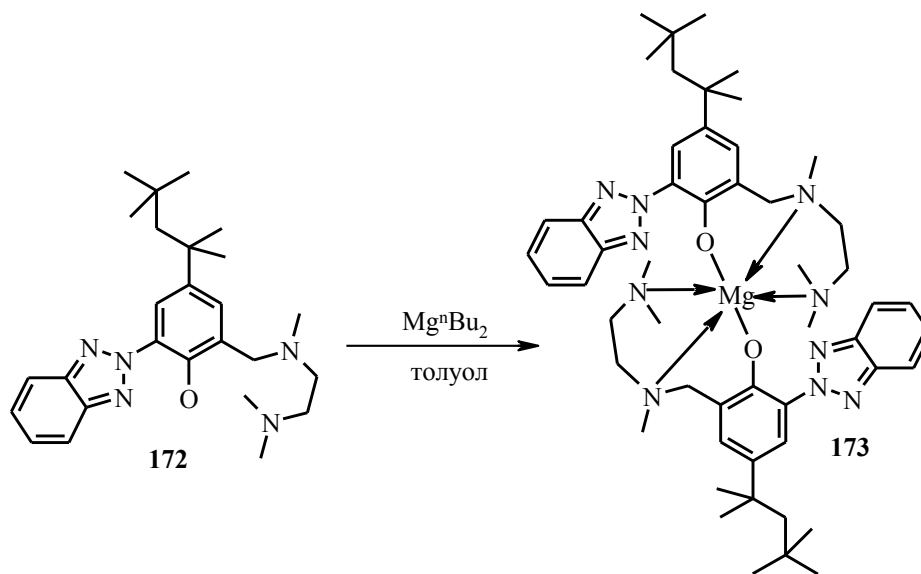
связей с металлами на спектральные свойства молекулы. Большинство же работ, посвященных металлокомплексам 2*H*-бензотриазолов, появились в течение последних лет, что свидетельствует об актуальности данной темы.

В этом плане интерес представляют способы получения комплексных соединений 2-арил-2*H*-бензотриазолов с металлами и их свойства. Большое внимание уделено получению металлокомплексов при взаимодействии лигандов ряда бензотриазола с металлорганическими соединениями. В частности, на основе соединений **168** и **169**, синтезированных конденсацией Манниха 2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2*H*-бензотриазола и алкиламина, были получены магниевые комплексы следующего строения [14].



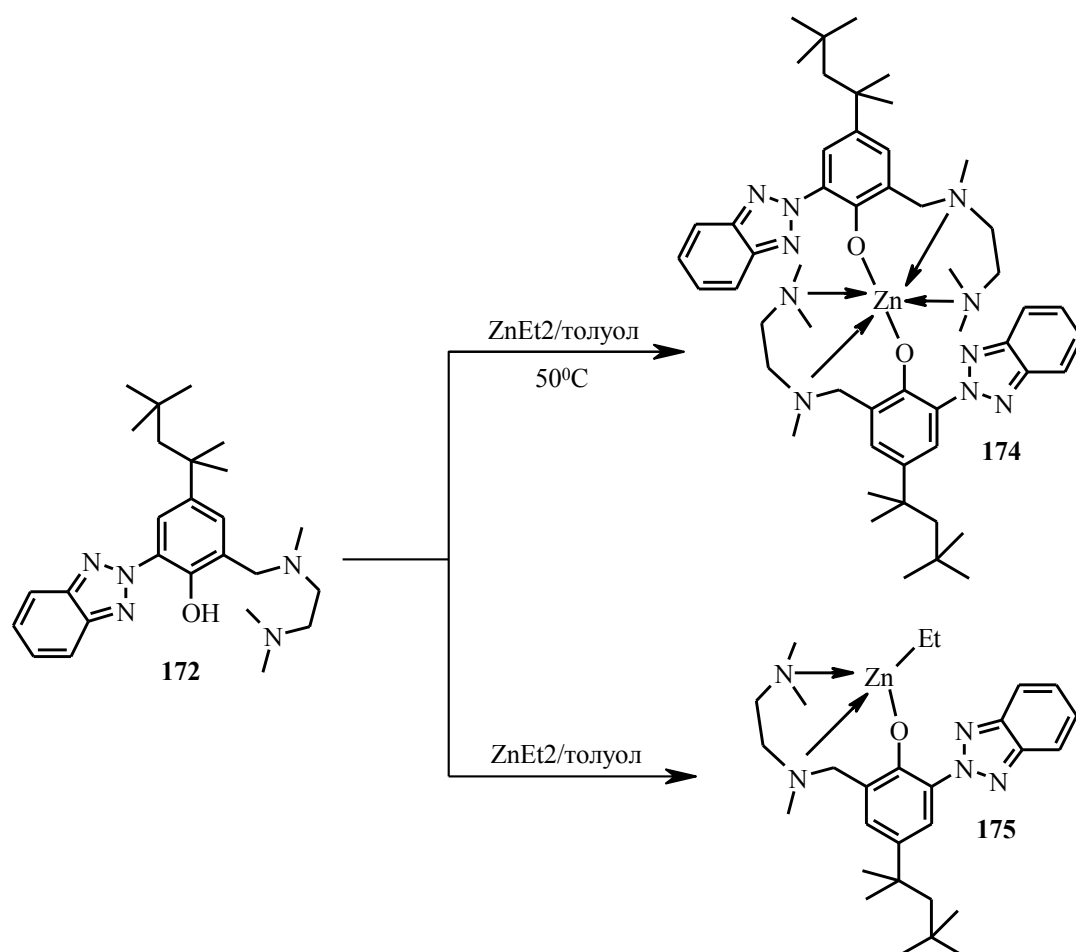
Комплексообразование осуществляли взаимодействием лигандов **168** и **169** с ди-н-бутилмагнием в толуоле, а в качестве дополнительного лиганда использовали бензиловый спирт.

Из ди-н-бутилмагния и лиганда (**172**), содержащего один бензотриазольный фрагмент и аналогичные функциональные заместители, был получен комплекс (**173**) состава 2:1 [91].



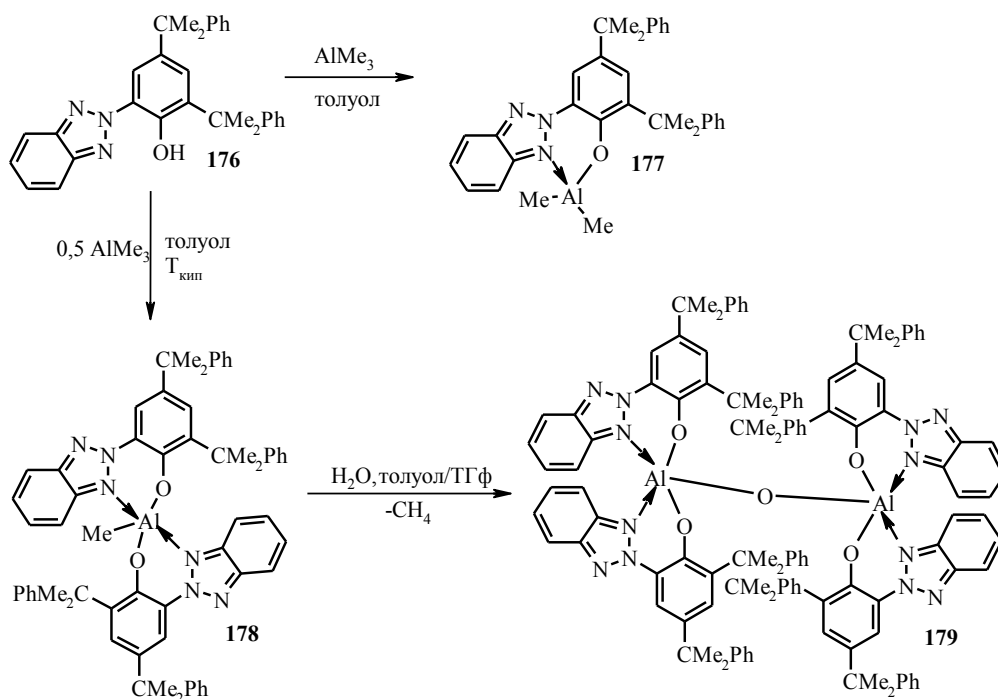
В отличие комплексов на основе молекул с двумя бензотриазольными фрагментами, в данном случае атомы азота гетероцикла не участвуют в комплексообразовании.

При взаимодействии лиганда **172** с диэтилцинком при комнатной температуре получены комплексы состава 1:1, а при 50°C хелатирование атома металла происходит с участием двух молекул лиганда. В образовании связей с металлом при этом участвуют те же атомы соединения **172**, что и в случае магниевого комплекса **173** [91].

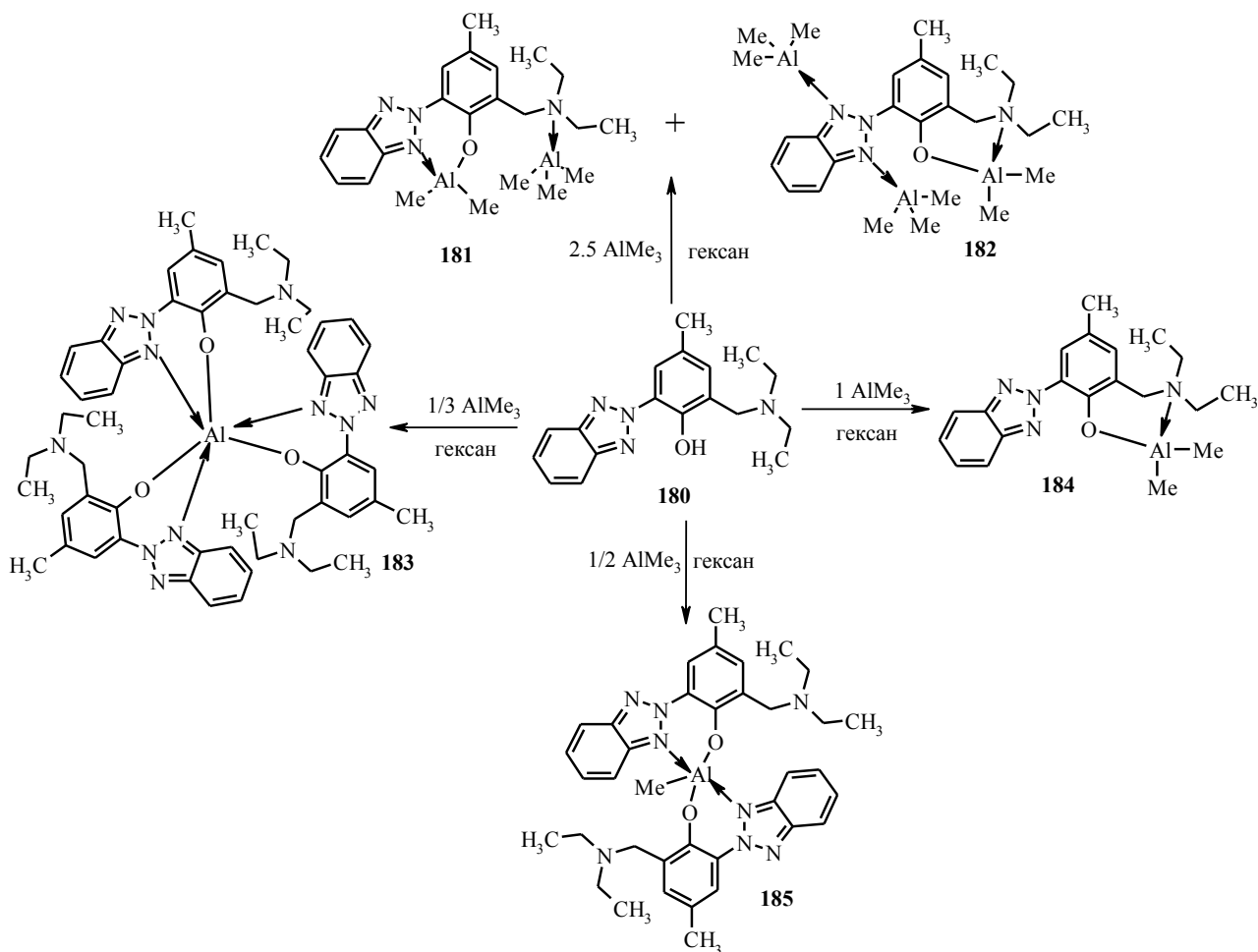


Установлено, что магниевый комплекс **173** значительно интенсивнее поглощает УФ-излучение в области 250 нм, а также обладает наиболее яркой зеленой люминесценцией по сравнению с аналогичными соединениями цинка и исходным лигандом **172**.

В литературе описано получение алюминиевых комплексов 2H-бензотриазола **176** при взаимодействии с триметилалюминием, состав которых зависит от соотношения исходных веществ. Согласно данным рентгеноструктурного анализа в координации атома участвуют кислород 2'-гидроксигруппы и «пиридиновый» азот бензотриазольного цикла. При дополнительной обработке комплекса 1:2 **178** водой происходит связывание двух атомов алюминия кислородным мостиком с образованием соединения **179**, которое обладает высокой устойчивостью на воздухе [11].



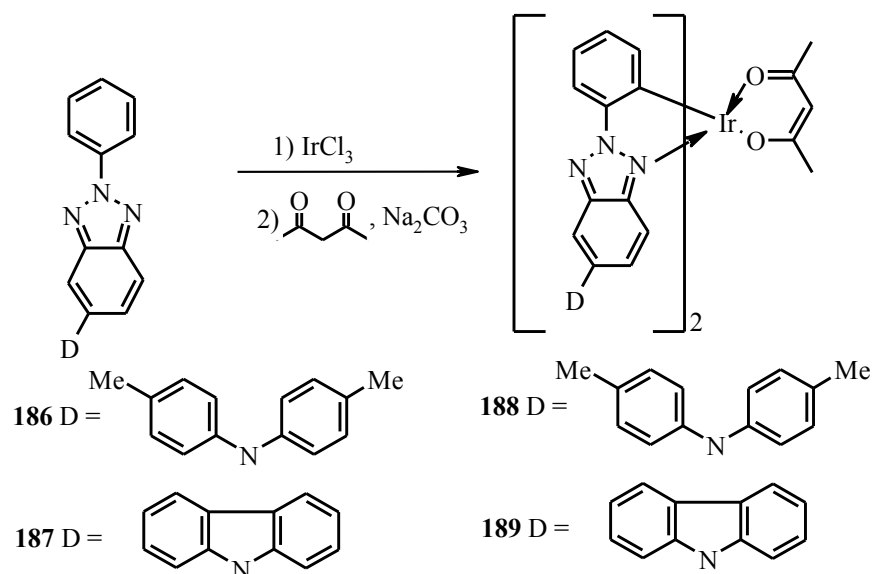
Ниже представлены структуры комплексов, которые получали в гексане взаимодействием 2-(2-гидрокси-3-диэтиламинотетил-5-метилфенил)-2H-бензотриазола (**180**) с триметилалюминием в различных соотношениях [13].



Следует отметить, что в данном случае атом алюминия координирует с атомами азота как триазольного цикла, так и диэтиламиногруппы, в зависимости от мольного соотношения исходных веществ. Авторы показали, что полученные соединения имеют более высокий коэффициент молярного поглощения в УФ области, чем исходный лиганд, а также люминесцируют в зеленой области спектра при 513 нм. В частности, комплекс **183** обладает интенсивной люминесценцией как в растворе, так и в твердом состоянии.

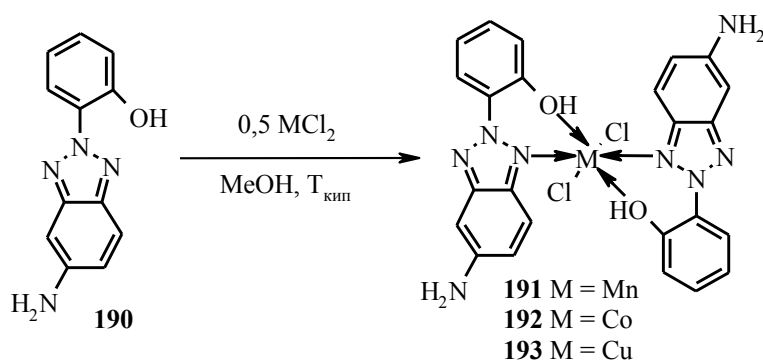
Рассмотренные металлокомплексы изучались главным образом в качестве потенциальных катализаторов полимеризации, протекающей с раскрытием цикла (например, ϵ -капролактона, или L-лактида) [11, 13, 14, 91], присоединения CO_2 к эпоксидной группе [14], полимеризации стирола [12].

Комплексные соединения иридия, содержащие в структуре бензотриазольный фрагмент, в свою очередь, обладают спектрально-люминесцентными свойствами, подходящими для использования при разработке электролюминесцентных приборов [54, 92]. В работе [92] в качестве лигандов использовались 2-фенил-2*H*-бензотриазолы **186** и **187**, содержащие электронодонорный заместитель в положении 5. Для получения комплексов **188** и **189** эти лиганды кипятили в смеси 2-этоксиэтанола и воды с трихлоридом иридия в течение 20 часов в атмосфере аргона, после чего интермедиаты подвергали взаимодействию с 2,4-пентандионом в аналогичных условиях.



При этом, координируя с бензотриазолсодержащими лигандами, атом металла образовывал валентную связь с С(2)-атомом фенильного фрагмента и семиполярную связь с азотом бензотриазольного цикла. Полученные комплексы обладают оранжевой фосфоресценцией и перспективны для изготовления на их основе однослойных органических светоиспускающих диодов.

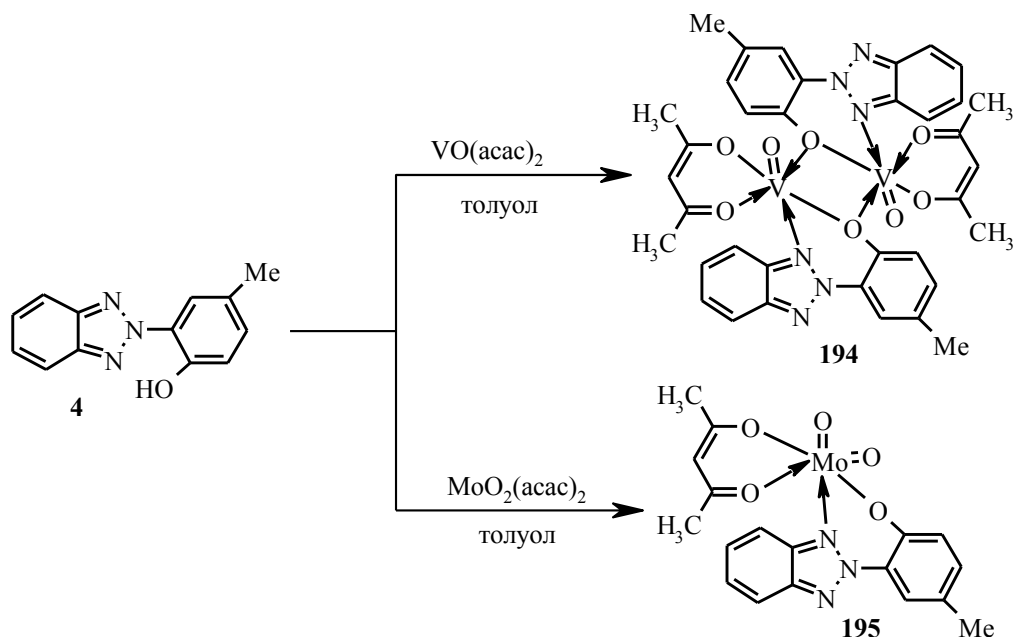
М. С. Рефат [9] синтезировал комплексы при взаимодействии 5-амино-2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола (**190**) с солями Mn (II), Co (II) и Cu (II) в метаноле и предположил следующее строение:



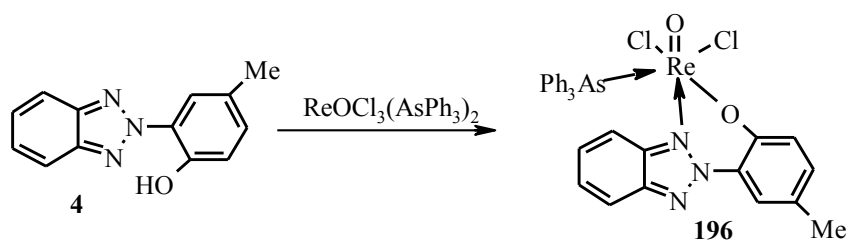
Полученные комплексы обладают значительно большей фотостабильностью, чем исходный лиганд. Константа скорости фоторазложения марганцевого комплекса **191** в 4 раза ниже чем для 2*H*-бензотриазола **190**, кроме того данный комплекс обладает более интенсивной флуоресценцией. В работе [9] указывается и на потенциальную возможность применения 5-амино-2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола и его замещенных в качестве оптических сенсоров на катионы металлов, но никаких исследований в этом направлении не проводилось.

На основе 2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2*H*-бензотриазола (**4**) синтезированы оксокомплексы переходных металлов [8, 93], представляющие значительный интерес в области катализа. При взаимодействии соединения **4** с оксо-ацетилацетонатами V(IV) и Mo(VI) синтезированы оксокомплексы **194** и **195**. Молекула Тинувина Р (**4**) во всех случаях выступает в качестве

бидентантного лиганда, при этом в комплексном соединении с ванадием металл выполняет еще и мостиковую функцию [8].



При взаимодействии лиганда 4 с соединениями на основе оксогалогенидов Re(V) образуются комплексы состава 1:1.



Таким образом, литературные данные свидетельствуют, что в большей степени изучалась возможность применения металлокомплексов на основе 2-арил-2H-бензотриазолов в качестве катализаторов для различных реакций. Фактически незатронутой является тема влияния строения замещенного 2-арил-2H-бензотриазола на прочность образующихся комплексов. Также не изучена реальная возможность применения данного класса соединений в качестве элементов оптических сенсоров, способных реагировать на присутствие различных катионов металлов в растворе.

В связи с этим синтез новых замещенных 2-арил-2H-бензотриазола, содержащих заместители, определяющие способность к

комплекссообразованию, и изучение их физико-химических и, в том числе, комплексобразующих свойств являются актуальными задачами.

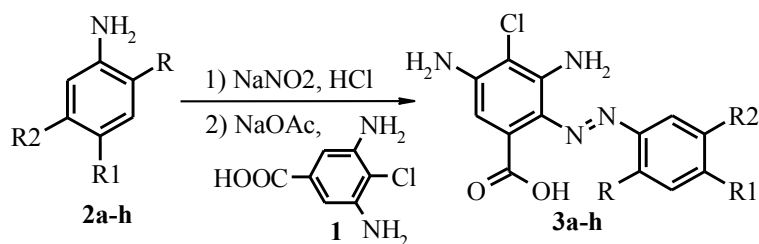
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Синтез замещенных 3,5-диамино-2-фенилазо-4-хлорбензойных кислот и их спектральные свойства.

Азосоединения на основе 3,5-диамино-4-хлорбензойной кислоты (**1**) и замещенных анилина были синтезированы с целью получения 2*H*-бензотриазолов.

Азосоставляющую, 3,5-диамино-4-хлорбензойную кислоту (**1**), получали гидролизом ее изобутилового эфира в растворе едкого кали с последующим выделением при подкислении.

Замещенные анилина (**2a–f**) диазотировали, полученные диазосоединения сочетали с азосоставляющей **1** в присутствии ацетата натрия при *pH* = 6.



№	a	b	c	d	e	f	g*	h*
R	OMe	OH	H	OH	OH	OH	H	H
R1	H	H	H	NO2	H	H	H	NO2
R2	H	H	NO2	H	NO2	Cl	H	H

* - Данные о свойствах соединений **3g–h** были взяты из диссертации [94]

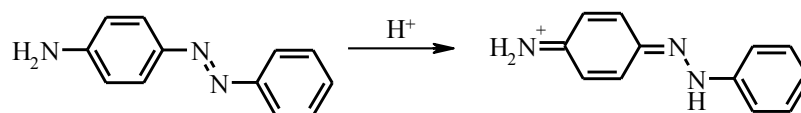
Индивидуальность азосоединений (**3a–f**) подтверждена данными ТСХ.

Синтезированные азосоединения являются не только интермедиатами для получения 2*H*-бензотриазолов, но и представляют самостоятельный интерес для изучения ЭСП, являясь полизамещенными азобензола.

В спектре *транс*-азобензола длинноволновая полоса (ДП), вызванная π - π^* -электронным переходом в единой системе, имеет максимум при 320 нм [95]. В молекулах синтезированных соединений присутствуют разнообразные заместители, и при интерпретации ЭСП необходимо учитывать их электронный эффект и местоположение в молекуле. Известно [96], что атом хлора и карбоксильная группа в ароматических соединениях не приводят к

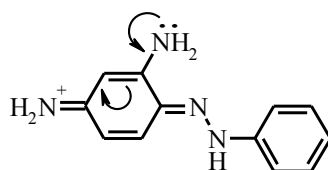
существенным изменениям в ЭСП в силу слабого влияния на π -электронную систему. Заместители с выраженным электронодонорным эффектом вносят вклад в формирование высшей занятой (ВЗМО), а сильные электроноакцепты – в формирование низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО). Такие заместители, изменяя энергетическое расстояние между граничными орбиталями, вызывают значительный батохромный сдвиг характерных полос в ЭСП.

В спектре 4-аминоазобензола по сравнению со спектром азобензола происходит батохромный сдвиг ДП до 385 нм, электронный переход которой имеет вклад переноса заряда ($\text{ПЗ}_{\text{NH}}^{\text{N}=\text{NAr}}$), в спектре 2-аминоазобензола аналогичная полоса имеет максимум при 416 нм [97]. 4-Аминоазобензол в кислой среде в результате протонирования и аминоазо-иминогидразонной таутомерии [98] переходит в иминогидразонную форму, имеющую ДП при 496 нм. В щелочной среде спектр 4-аминоазобензола не изменяется, что свидетельствует о существовании в этанольном растворе только аминоазоструктуры.

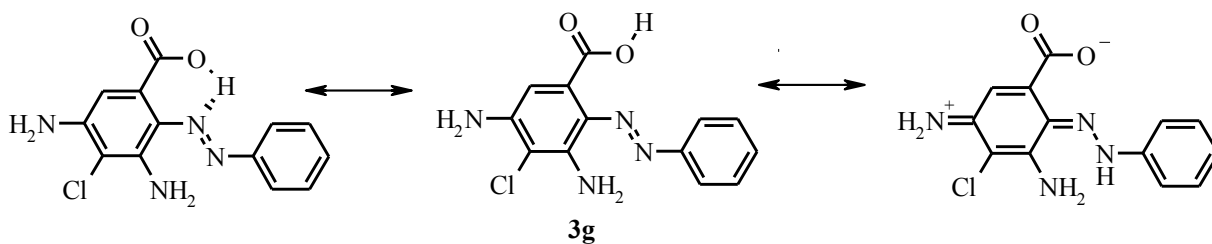


3,5-Диамино-2-фенилазо-4-хлорбензойная кислота (**3g**) является производным 2,4-диаминоазобензола, в ЭСП которого ширина ДП (127 нм, измеряется на половине высоты максимума поглощения) превосходит такой показатель в спектре 4-аминоазобензола (80 нм). Такая особенность связана с присутствием в ДП 2,4-диаминоазобензола полос автономных хромофорных систем 2- и 4-аминоазобензолов. При добавлении щелочи спектр 2,4-диаминоазобензола, как и спектр 4-аминоазобензола не изменяется. В кислой среде происходит плавное изменение спектра в связи с переходом молекулы в протонированную иминогидразонную форму с максимумом ДП при 460 нм, который сдвинут гипсохромно ($\Delta\lambda = 36$ нм) относительно аналогичного спектра 4-аминоазобензола. Следует учесть, что при монопротонировании 2,4-

диаминоазобензола из двух групп в реакцию вступает 4-аминогруппа, которая имеет большую основность, что следует из показателей pK_A для 2- и 4-замещенных анилина [99]. Таким образом, протонированная иминогидразонная форма 2,4-диаминоазобензола в основном состоянии будет стабилизироваться мезомерным эффектом свободной 2-аминогруппы, что и объясняет спектральные различия 4-аминоазобензола и 2,4-диаминоазобензола в кислой среде.



ЭСП 3,5-диамино-4-хлор-2-фенилазобензойной кислоты (**3g**) зависит от условий его регистрации (рис. 1). В присутствии HCl спектр соединения **3g** практически аналогичен спектру монопротонированного 2,4-диаминоазобензола, в щелочной среде – близок к спектру свободного 2,4-диаминоазобензола, а в этаноле занимает промежуточное положение по значению максимума ДП. Такая особенность связана, по-видимому, с присутствием в молекуле основной и кислотной функций и с существованием внутренней соли иминогидразонной формы, находящейся в равновесии с аминазоформой этого соединения, или с существованием ВМВС между протоном карбоксила и N(1) азотом азогруппы. В случае ВМВС увеличивается электроотрицательность атомов азота азогруппы, что вызывает батохромный сдвиг основных полос поглощения, как и при комплексообразовании с катионами металлов [96, 100].



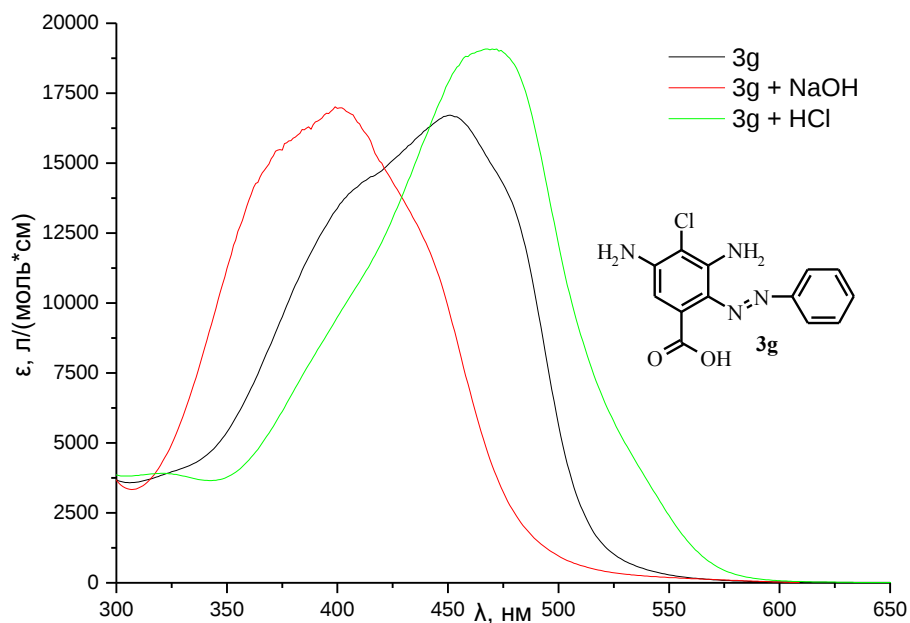


Рисунок 1. ЭСП соединения **3g** в этаноле.

Понижение основности атомов азота амино- и азогруппы препятствует протонированию аминогруппы и переносу протона на азогруппу, в результате переход аминазосоединения в иминогидразоформу становится невозможным. Поэтому ЭСП нитрофенилазосоединений **3c** и **3h** не изменяются в присутствии кислоты. В спектрах этих изомеров присутствуют две полосы, которые в спектре 4-нитрозамещенного **3h** сдвинуты bathochromно (рис. 2). В этом случае нитрогруппа участвует в поляризации электронных переходов с переносом заряда $\text{ПЗ}_{\text{NH}}^{\text{N=NAr}}$ каждой автономной хромофорной системы.

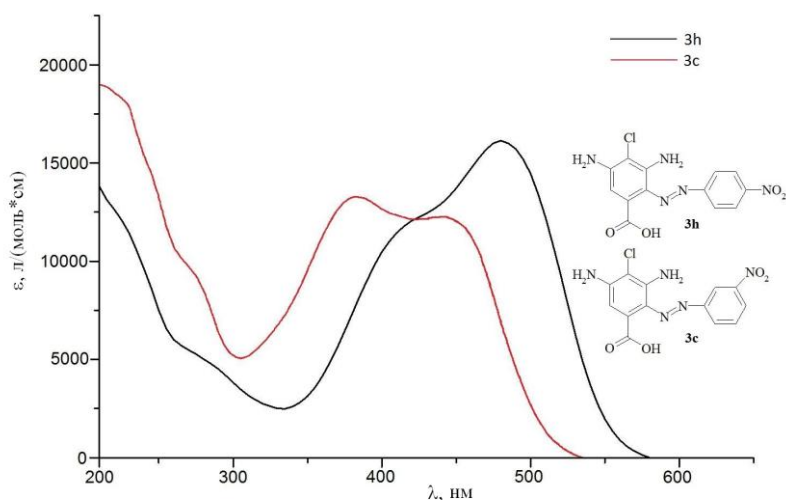


Рисунок 2. ЭСП соединений **3c** и **3h** в этаноле.

Электронодонорная метоксигруппа в положении 2' (соединение **3a**) облегчает переход в иминогидразонную форму в кислой среде. Появление в спектре длинноволнового перегиба (рис. 3) в этих условиях связано, вероятно, с участием в этом процессе 2-аминогруппы.

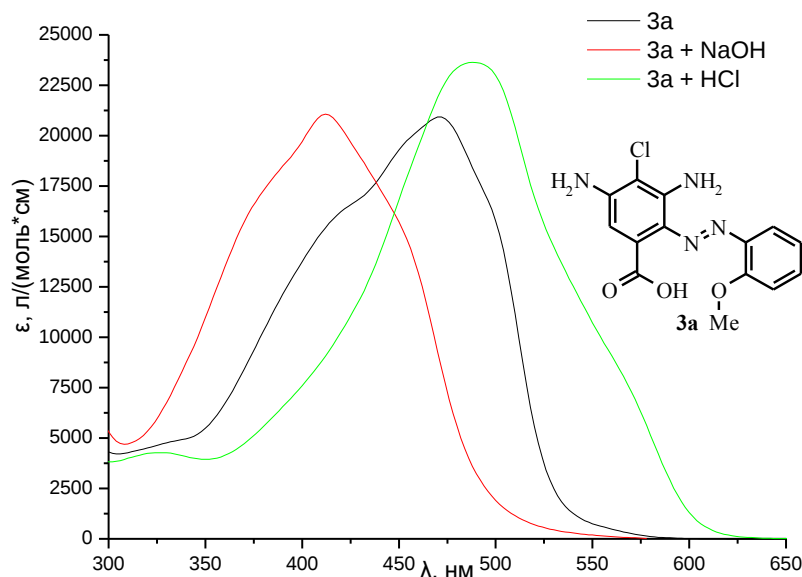
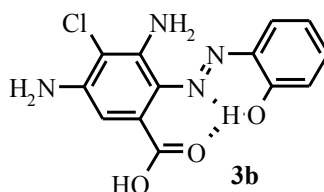


Рисунок 3. ЭСП соединения **3a** в этаноле.

При замене 2-метоксигруппы в соединении **3a** на гидроксил (соединение **3b**) характер ЭСП в этаноле практически сохраняется, но влияние на него кислотности среды значительно уменьшается (рис. 4). В молекуле 3,5-диамино-2-(2-гидроксифенилазо)-4-хлорбензойной кислоты **3b** имеет место конкуренция карбокси- и гидроксигрупп при образовании ВМВС с N(1) азотом азогруппы.

В подобных случаях при комплексообразовании карбоксигруппа образует координационную, а гидроксигруппа – ковалентную связь [96, 98]. В связи с этим структуру соединения **3b** с ВМВС можно представить следующим образом:



Протон гидроксигруппы оказывается «экранированным» и такая структура не реагирует на щелочь, о чем свидетельствует положение ДП в спектре соединения **3b**.

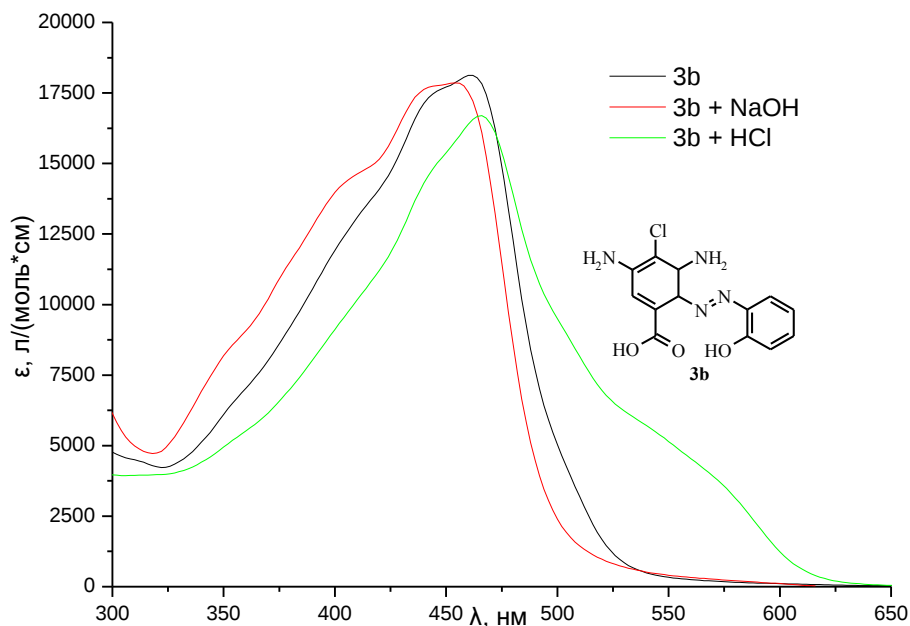


Рисунок 4. ЭСП соединения **3b** в этаноле.

Влияние нитрогруппы, введенной в 2-гидроксифенильный фрагмент 3,5-диамино-2-(2-гидроксифенилазо)-4-хлорбензойной кислоты, на ЭСП зависит от ее положения относительно гидрокси- и азогрупп (рис. 5). Находясь в *мета*-положении к азогруппе основной хромофорной системы нитрогруппа не вызывает в ней существенных изменений, а ее акцепторный эффект компенсируется сопряженной с ней гидроксигруппой. В результате спектр 3,5-диамино-2-(2-гидрокси-5-нитрофенилазо)-4-хлорбензойной кислоты **3e** в нейтральной среде очень близок к спектру гидроксисоединения **3b**. Очевидно, что кислотность гидроксигруппы в нитросоединении **3e** выше, чем в соединении **3b**, и при ионизации в щелочной среде происходит резкое изменение ЭСП, в котором идентифицированы три полосы. ДП соответствует поглощению всей хромофорной системы, полоса при 420 нм может быть вызвана переносом заряда ($\text{ПЗ}_\text{O}^{\text{NO}_2}$) в системе ионизированного *п*-нитрофенола

[96, 98], а полоса в области 350 нм – переносом заряда с ионизированного гидроксила на азогруппу ($\text{ПЗ}_\text{O}^{\text{N=N}}$).

Такое отнесение согласуется со спектральными данными 3,5-диамино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенилазо)-4-хлорбензойной кислоты **3f**: гидроксигруппа этого соединения в щелочной среде ионизируется, что вызывает появление максимума при 355 нм (полоса $\text{ПЗ}_\text{O}^{\text{N=N}}$).

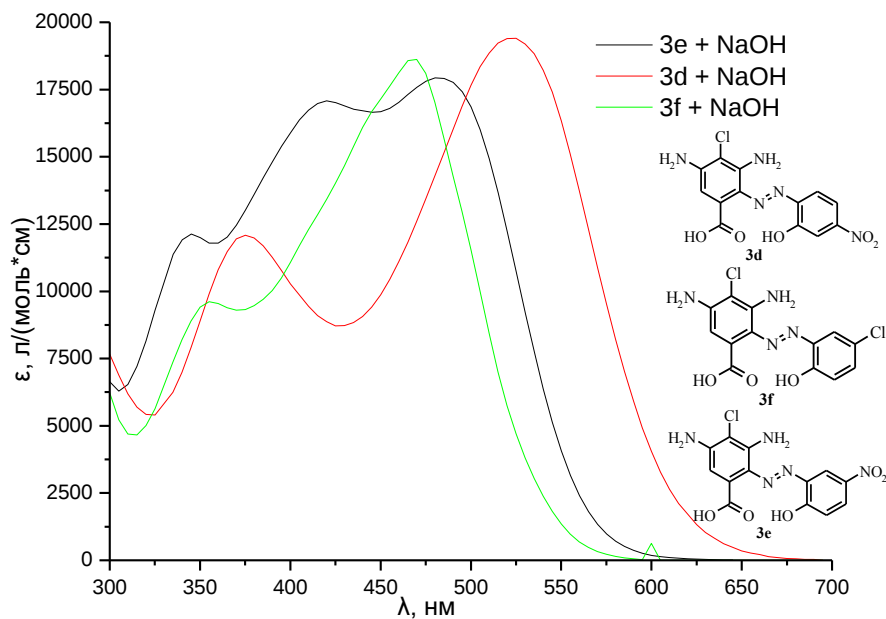


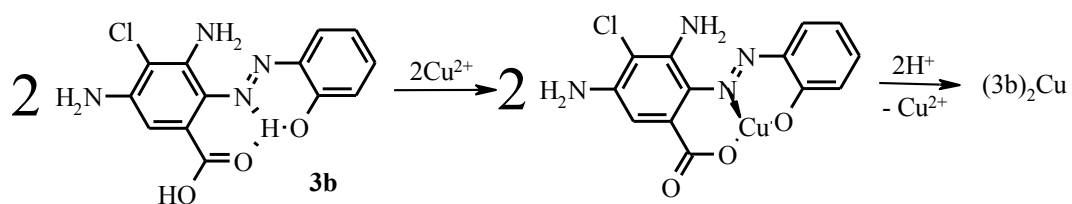
Рисунок 5. ЭСП соединений **3d**, **3e** и **3f** в этаноле.

Введение нитрогруппы в *para*-положение 2-гидроксифенильного фрагмента соединения **3b** и ее участие в прямом полярном взаимодействии по длинной оси молекулы в отличие от соединения **3e** вызывает батохромный сдвиг ДП в спектре изомера **3d** ($\lambda_{\text{max}} = 505$ нм). Следует отметить и батохромный сдвиг этой полосы ($\Delta\lambda = 15$ нм) по сравнению со спектром *para*-нитрофенилазосоединения **3h**, что обусловлено уменьшением энергии ВЗМО за счет взаимодействия с гидроксигруппой. Вторая полоса, характерная для спектра нитросоединения **3h**, проявляется в ЭСП 3,5-диамино-2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-4-хлорбензойной кислоты **3d**, по-видимому, в виде мало интенсивного перегиба (450 нм) на левом склоне ДП. При ионизации гидроксигруппы в спектре **3d** наблюдается батохромный сдвиг ДП и появляется

поглощение при 375 нм, которое при отсутствии сопряжения между гидроксигруппой и нитрогруппой следует отнести к полосе $\text{PzO}^{\text{N=N}}$ (рис. 5).

Диарилазосоединения, содержащие в *орто*, *орто'*-положениях гидроксид- и карбоксильную группы способны хелатировать катионы металлов [98]. Так, при добавлении соединения **3b** в спиртовой раствор ацетата меди (II) и выдержке при 40°C образуется металлокомплекс **3bCu**, что подтверждается данными масс-спектра высокого разрешения. ДП в ЭСП комплекса по сравнению с лигандом **3b** претерпевает батохромный сдвиг с 460 нм до 512 нм (рис. 6), который обусловлен жесткой структурой и увеличением электроотрицательности атомов азогруппы [98].

При проведении реакции азосоединения **3b** с ацетатом меди в присутствии ледяной уксусной кислоты в качестве продукта было получено соединение **(3b)₂Cu**, что подтверждается данными элементного анализа и масс-спектра. ЭСП **(3b)₂Cu** по форме практически идентичен кривой, полученной суммированием спектров комплекса **3bCu** и лиганда **3b**. Это позволяет утверждать, что в образовании семиполярной связи между атомом меди и азогруппой участвует лишь один из двух лигандов, образующих соединение **(3b)₂Cu**.



При обработке комплекса **3bCu** 1%-ной HCl-кислотой в течение 3 ч при 20°C также образуется соединение **(3b)₂Cu**, что подтверждено данными элементного анализа. Следует отметить, что повторная обработка комплекса **(3b)₂Cu** 1% раствором HCl в течении 15 ч не привела к каким-либо изменениям в составе и строении вещества. ТСХ показывает индивидуальность комплекса **(3b)₂Cu**.

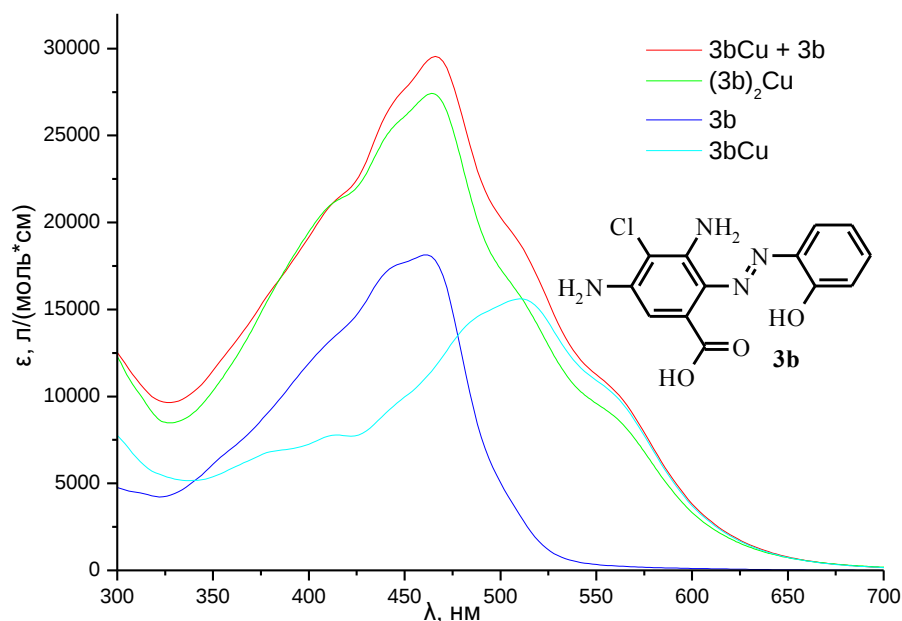
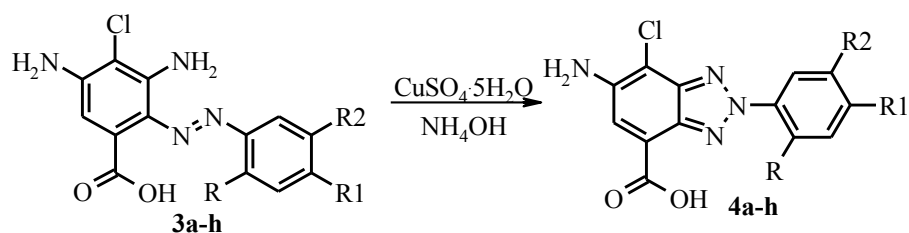


Рисунок 6. ЭСП соединения **3b**, комплекса **3bCu**, комплекса **(3b)₂Cu** в этаноле, а также кривая, полученная суммированием ЭСП соединений **3b** и **3bCu**.

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

Известно, что для окислительной циклизации *o*-аминоазосоединений применяют гипохлорит натрия, персульфат аммония, ацетат свинца (IV), а также соли меди (II) в водно-аммиачной, или водно-пиридиновой среде [7, 10, 44, 46]. Для получения замещенных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты из азосоединений **3a-h** мы использовали аммиакат меди, поскольку в литературе не описаны случаи эффективного использования более сильных окислителей в отношении замещенных 2,4-диаминоазобензола. Реакцию вели при температуре кипения смеси, контроль процесса осуществляли с помощью ТСХ.



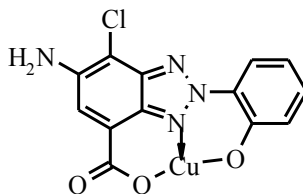
№	a	b	c	d	e	f	g*	h*
R	OMe	OH	H	OH	OH	OH	H	H
R1	H	H	H	NO2	H	H	H	NO2
R2	H	H	NO2	H	NO2	Cl	H	H

* Данные о свойствах соединений **4g-h** были взяты из диссертации [94]

Было показано, что время реакции зависит от характера заместителей R, R1, R2. При окислении 3,5-диамино-2-(2-гидроксифенилазо)-4-хлорбензойной кислоты **3b** реакция заканчивается через 10 часов. В случае 2-гидрокси-5-нитрозамещенного **3e** время полной конверсии составляет 20 часов, а для 3-нитрофенилазосоединения **3c** – 30 часов. Таким образом, электронодоноры ускоряют реакцию, а электроноакцепторы ее замедляют, что связано, очевидно, с потенциалом ионизации замещенных 2,4-диаминоазобензола, определяющим их склонность к окислению. Аналогичная закономерность была отмечена при окислении замещенных 2-аминоазобензола ацетатом свинца (IV) [46].

Скорость реакции также зависит от способности исходного соединения образовывать комплексы. При переходе 2-гидроксифенилазосоединения **3b** к 2-метоксизамещенному **3a** время конверсии исходного соединения сокращается с 10 до 5 часов.

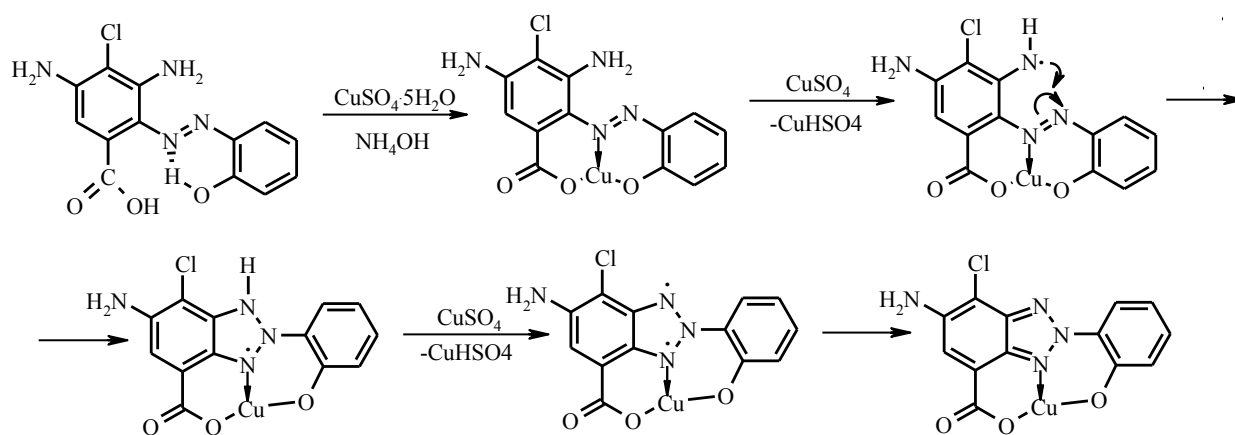
Данные ТСХ и ЭСП показывают, что после завершения реакции 2-гидроксифенил-2H-бензотриазол-4-карбоновые кислоты выделяются в виде медных комплексов.



Разрушение комплексов и очистку от соединений меди (II) проводили водным раствором гидроксида и сульфида натрия. После отделения CuS из

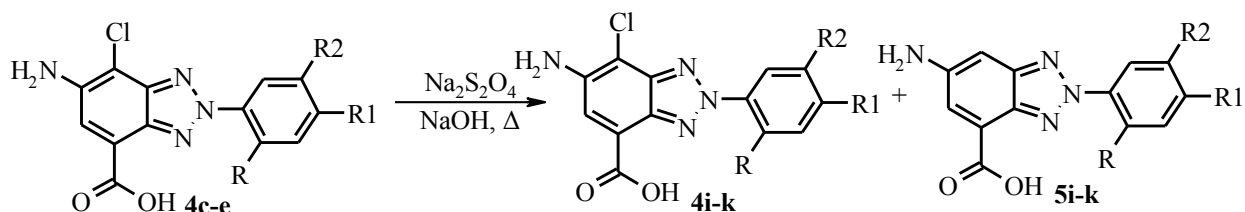
фильтрата подкислением выделяли 2*H*-бензотриазолы **4a-h**, которые перекристаллизовывали. Выходы целевых продуктов составляли в среднем 60%.

Учитывая, что наличие в молекуле заместителей, способных хелатировать катион меди (карбокси- и гидроксигруппы в случае азосоединений **3a-h**), не является необходимым условием окислительной циклизации [7, 101], можно предположить, что данная реакция протекает по механизму, аналогичному [46] окислению *o*-аминоазосоединений ацетатом свинца. Учитывая, что исходные азосоединения обладают свойствами лигандов, их окислительную циклизацию можно представить схемой:



Следует отметить, что при окислении 3,5-диамино-2-фенилазо-4-хлорбензойной кислоты **3g** персульфатом натрия выход целевого 2*H*-бензотриазола составил всего 10%, что, по-видимому, связано с окислением 5-аминогруппы. Аналогичным образом протекает окисление и 2,4-диаминоазобензола тетраацетатом свинца с выходом 5-амино-2-фенил-2*H*-бензотриазола 0.6% [46]. Из 2-аминоазобензола в тех же условиях 2-фенил-2*H*-бензотриазол получен с выходом 73%.

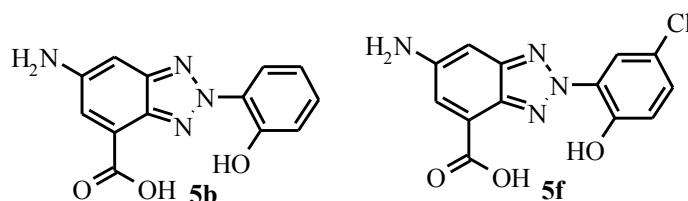
Для получения 6-амино-7-хлор-2-фенил-2*H*-бензотриазол-4-карбоновых кислот, содержащих аминогруппу в фенильном фрагменте, проводили восстановление нитросоединений **4c-e** дитионитом натрия в водно-щелочной среде. Данные ¹H-ЯМР и LC/MS спектров продуктов свидетельствуют, что при кипячении в течение 4.5 ч кроме восстановления нитрогруппы протекает и дехлорирование, приводящее к образованию смеси соединений **4i-k** и **5i-k**.



№	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

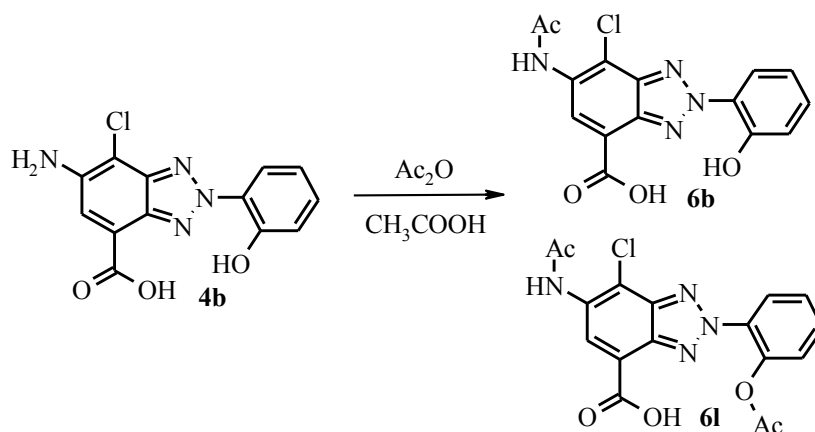
Восстановление при 20°C исключает дехлорирование, и в качестве продуктов нами получены только аминосоединения **4i, k**.

Восстановительному дехлорированию при кипячении в водном Na₂S₂O₄ были подвергнуты соединения **4b** и **4f** для получения замещенных 6-амино-2-фенил-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **5b** и **5f**.

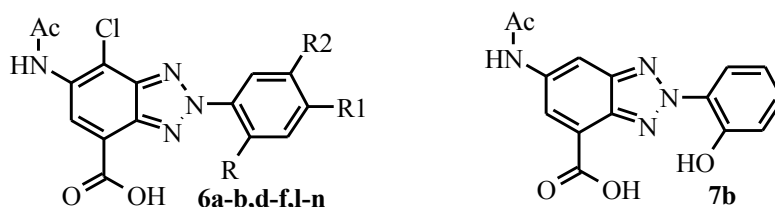


Данные ¹H-ЯМР спектров полученных соединений соответствуют указанным структурам. В ¹H-ЯМР спектре соединения **5b** наблюдается дуплет (δ = 6.94 м.д., J = 1.5 Гц), соответствующий атому 7-Н, дуплет атома 5-Н смещается на 0.11 м.д. в сильное поле по сравнению со спектром соединения **4b** и расположен при 7.71 м.д. (J = 1.5 Гц). Сигналы 7-Н и 5-Н атомов спектре соединения **5f** находятся при 6.94 м.д. и 7.68 м.д. соответственно (J = 1.5 Гц).

Для оценки влияния на физико-химические и спектральные свойства 6-аминогруппы бензотриазола проводили ацилирование замещенных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты уксусным ангидридом в уксусной кислоте при кипении. Было установлено, что для соединений, содержащих amino- и гидроксигруппы, возможно как N- так и последующее O-ацилирование.



N-Ацилирование протекает достаточно легко, а О-ацилирование требует большого избытка Ac_2O . С учетом этой особенности были синтезированы следующие соединения:

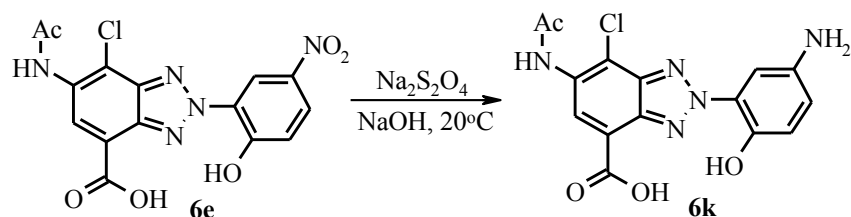


№	a	b	d	e	f	l	m	n
R	OMe	OH	OH	OH	OH	OAc	OAc	OAc
R1	H	H	NO_2	H	H	H	NO_2	H
R2	H	H	H	NO_2	Cl	H	H	Cl

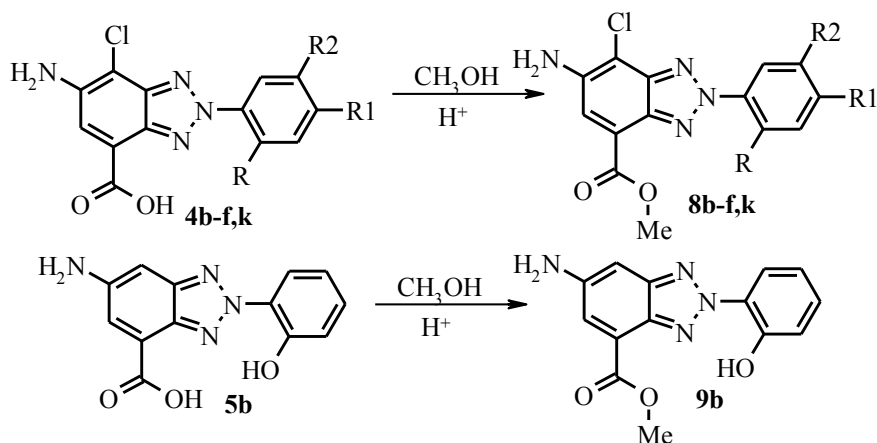
О-Ацетилирование нитросоединения **4e** не протекало даже при 20-кратном избытке Ac_2O , что обусловлено значительным снижением нуклеофильности гидроксигруппы, сопряженной с нитрогруппой.

В ^1H -ЯМР спектрах соединений **6l** и **6m** в сильном поле наблюдается два синглета, соответствующих протонам ацетильных остатков ($\delta = 2.19$ и 2.39 м.д. для **6m**; $\delta = 2.18$ и 2.30 м.д. для **6l**), в спектрах соединений **6b** и **6d** присутствует только один сигнал ($\delta = 2.18$ и 2.19 м.д., соответственно). В ИК спектре при переходе от моно- к диацелированному продукту появляется полоса в области 1780 см^{-1} валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной группы, полоса связи $\text{C}=\text{O}$ ацетиламиногруппы находится при 1695 см^{-1} .

Нитросоединение **6e** с 6-ацетиламиногруппой восстанавливали без нагревания до 2-(5-амино-2-гидроксифенил)-6-ацетиламино-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**6k**) по методике синтеза соединения **4k**.



Для последующего определения зависимости спектральных и комплексообразующих свойств замещенных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты от наличия карбоксильной группы были синтезированы соединения с метоксикарбонильной 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

Этерификацию проводили метиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Увеличение растворимости исходной карбоновой кислоты при добавлении диоксана значительно ускорило протекание реакции, контроль за которой вели с помощью ТСХ.

¹H-ЯМР и ИК спектры соответствуют структурам синтезированных эфиров. Для этих соединений наблюдается синглет протонов метильного остатка сложноэфирной группы в области 3.93–3.95 м.д.

6-Аминогруппа у замещенных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновых кислот **4b–f** не обладает достаточной основностью для протонирования разбавленными минеральными кислотами. Однако при отсутствии атома хлора в положении 7 (соединение **5b**) в ЭСП при добавлении HCl наблюдается гипсохромный сдвиг ($\Delta\lambda = 36$ нм) ДП, что свидетельствует о протонировании аминогруппы (рис. 7). Протонированию подвергается также аминогруппа в фенильном кольце диаминосоединения **4k**.

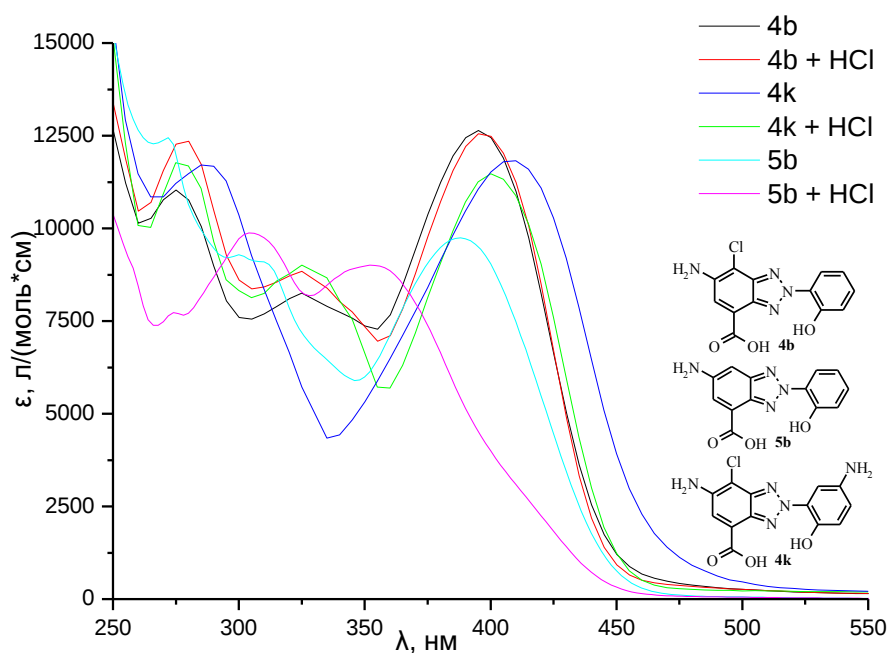
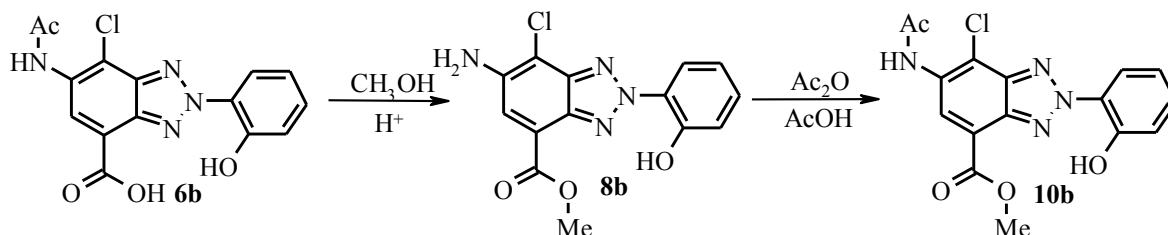


Рисунок 7. ЭСП соединений **4b**, **5b** и **4k** в этаноле.

Различие в основности аминогрупп проявляется в спектре ^1H -ЯМР. Сигнал протонов 6- NH_2 группы диаминосоединения **8k** расположен при 6.21 м.д., а сигнал аминогруппы фенильного фрагмента смещен в сильное поле (5.05 м.д.). Присутствие атома хлора в положении 7 бензотриазола смещает в слабое поле синглет протонов аминогруппы хлорзамещенного **8b** относительно аналогичного сигнала в спектре эфира **9b** на 0.3 м.д.

Было показано, что при этерификации 6-ацетиламинопроизводного **6b** в присутствии серной кислоты происходит гидролиз N-ацетиламиногруппы и

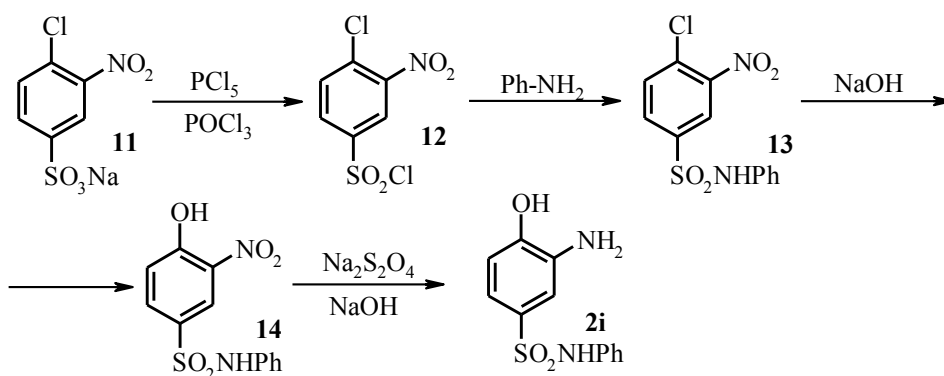
образуется метиловый эфир 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**8b**).



Напротив, сложноэфирная группа устойчива в условиях ацилирования, что позволило синтезировать метиловый эфир 6-ацетиламино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**10b**).

Особенный интерес в ряду 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты представляет влияние электроноакцептора в *n*-положении к гидроксигруппе, определяющего ее кислотность, на спектральные и комплексообразующие свойства. В отличие от нитрогруппы, фенилсульфамидная группа, обладая электроноакцепторными свойствами, не вызывает тушения люминесценции соединения [102]. В связи с этим были синтезированы соответствующие соединения, содержащие фенилсульфамидную группу.

Исходный *N*-фениламид 3-амино-4-гидроксibenзосульфокислоты (**2i**) был получен по следующей схеме:

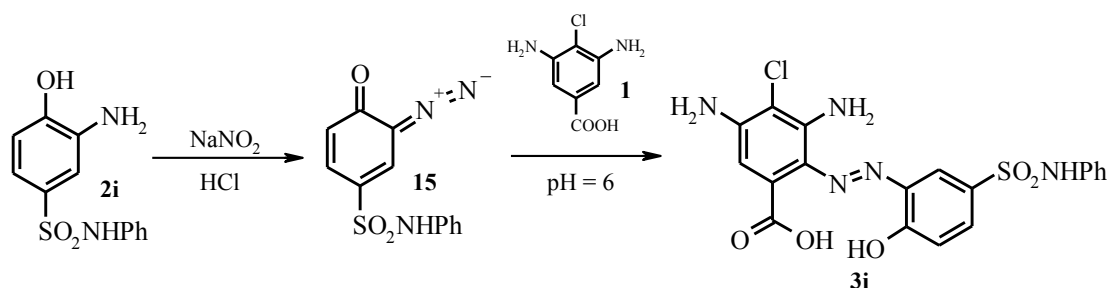


Натриевую соль *o*-нитрохлорбензол-*n*-сульфокислоты **11** для получения сульфохлорида **12** нагревали с пентахлоридом фосфора в среде хлорокиси фосфора при кипении. После разложения хлорокиси фосфора водой отфильтровывали осадок сульфохлорида **12**, к спиртовому раствору которого

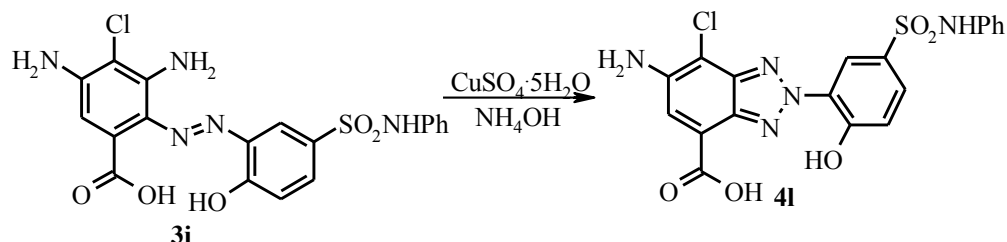
прибавляли небольшой избыток анилина и выдерживали при нагревании, получая N-фениламид *o*-нитрохлорбензол-*n*-сульфокислоты (**13**).

При кипячении соединения **13** с раствором едкого натра атом хлора был замещен на гидроксигруппу. *o*-Гидроксинитросоединение **14** восстанавливали дитионитом натрия до N-фениламида 3-амино-4-гидроксibenзосульфокислоты (**2i**).

o-Аминофенол **2i** диазотировали в среде разбавленной HCl и хинондиазид **15** сочетали с азосоставляющей **1** в присутствии ацетата натрия.

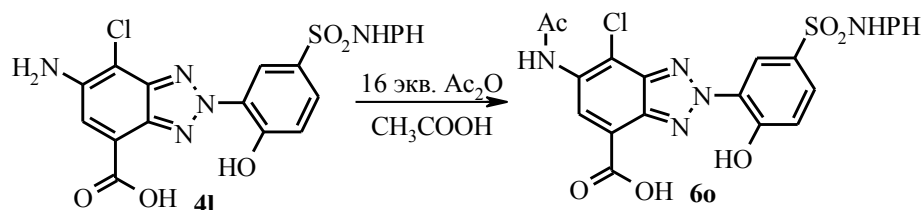


Окислительная циклизация азосоединения **3i** проводилась аммиаком меди по методике синтеза соединений **4a-f** (стр. 51-53).



Строение соединения **4i** подтверждено данными ^1H -ЯМР, ИК и масс-спектров. Полосы, соответствующие валентным колебаниям связи S=O наблюдаются при 1160 и 1330 cm^{-1} , а полоса валентных колебаний N-H сульфамидной группы - при 3280 cm^{-1} . Электроноацепторная сульфамидная группа смещает в слабое поле сигналы в ^1H -ЯМР спектре. Сигналы H-4' и H-6' у соединения **4i** идентифицированы при 7.69 и 8.28 м.д., в то время как у 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4b**) аналогичные сигналы находятся при 7.39 и 7.95 м.д.

Ацилированием соединения **4i** уксусным ангидридом синтезировано ацетиламинозамещенное **6o**.



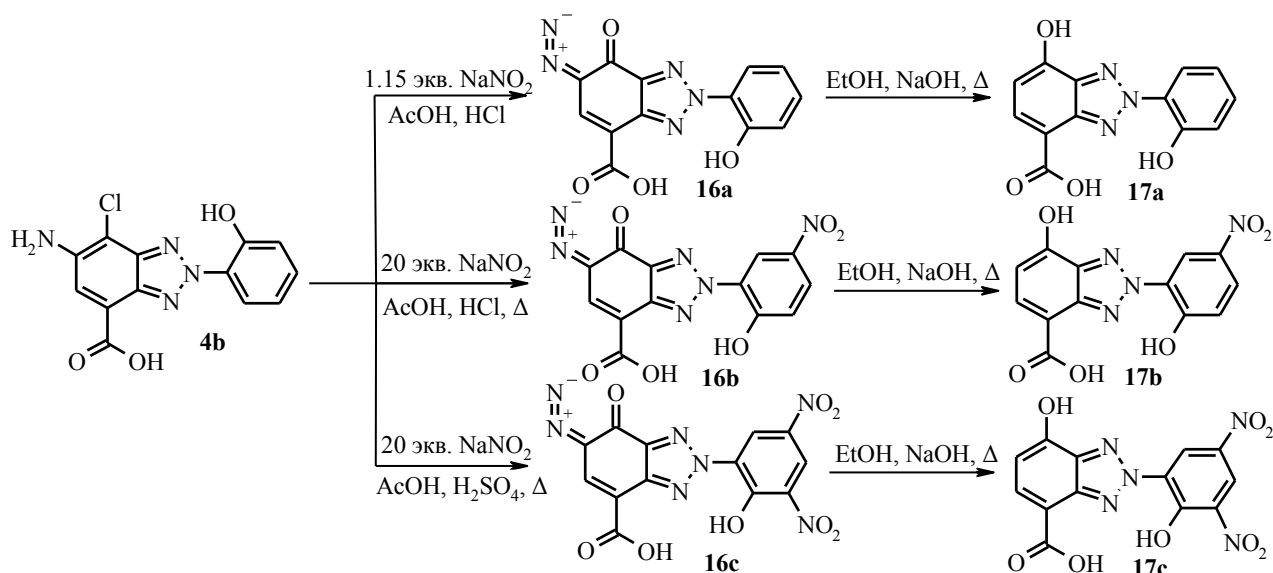
Установлено, что при использовании 16 экв. уксусного ангидрида протекает только N-ацилирование 2*H*-бензотриазола **4l** с сохранением гидроксигруппы. В ИК спектре соединения **6o** присутствует полоса при 1650 см⁻¹, вызванная валентными колебаниями связи C=O ацетильной группы, синглет протонов которой в ¹H-ЯМР спектре находится при 2.18 м.д.

2.3. Особенности диазотирования замещенных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты.

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

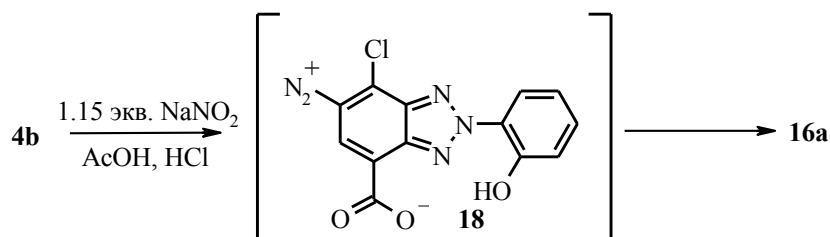
Известно, что при диазотировании 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4g**) избытком NaNO₂ в присутствии H₂SO₄ при повышенной температуре происходит нитродекарбоксилирование [33]. Это обусловило выбор аналогичных условий при диазотировании соединения **4b**, отличающегося от **4g** присутствием гидроксигруппы в фенильном фрагменте.

Диазотирование суспензии амина **4b** в AcOH, содержащей концентрированную соляную или серную кислоту, проводили добавлением разных количеств концентрированного раствора NaNO₂. Диазосоединения **16a–с** кипятили в EtOH в присутствии NaOH для удаления диазогруппы и получали в зависимости от условий первой стадии соединения **17a–с**.



Было установлено, что на строение продуктов реакции влияют не только количество NaNO_2 и температура, но и природа минеральной кислоты. Так, при добавлении 20 экв. NaNO_2 и проведении процесса при повышенной температуре, помимо диазотирования происходит нитрование 2-гидроксифенильного фрагмента молекулы. В среде HCl образуется нитросоединение **16b**, а в H_2SO_4 - динитросоединение **16c**.

В связи с подвижностью атома хлора, обусловленной электроноакцепторным влиянием диазогруппы и триазольного фрагмента, в образующейся соли диазония **18**, он замещался на гидроксигруппу с превращением продукта замещения в хинондиазид.



В ИК спектрах диазосоединений **16a–c** наблюдаются характерные полосы в области 2150 и 1640 см^{-1} , вызванные валентными колебаниями связей $\text{C}=\text{N}^+=\text{N}^-$ и $\text{C}=\text{O}$ хинондиазида.

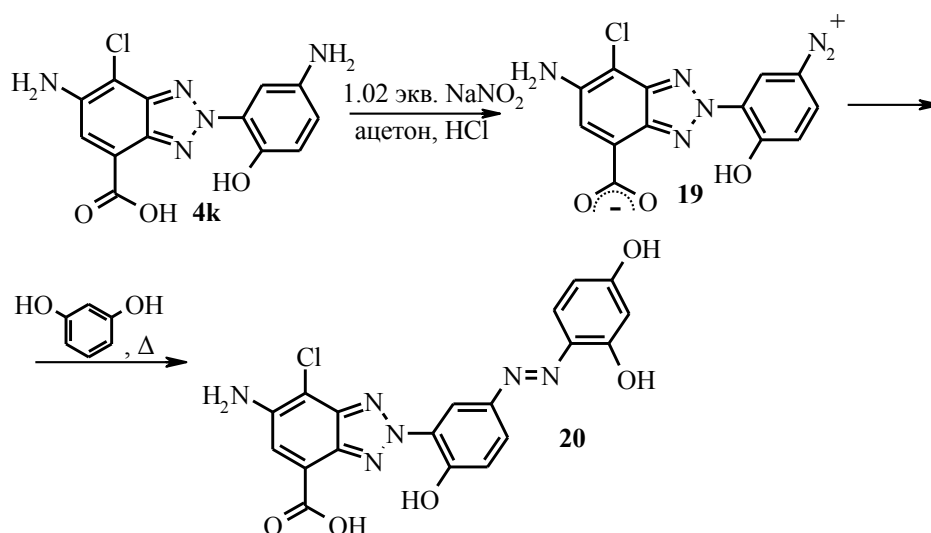
В спектрах нитросоединений **16b, c** и **17b, c** присутствуют полосы валентных колебаний NO_2 (1530 и 1345 см^{-1}). Полосы в области $1720\text{--}1685\text{ см}^{-1}$

ИК спектров диазосоединений **16a–c** вызваны карбоксильной группой. Таким образом, в отличие от 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4g**), при диазотировании которой в жестких условиях происходит нитродекарбоксилирование, при аналогичной обработке 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4b**) карбоксильная группа сохраняется, а нитрогруппа вступает в 2-гидроксифенильный фрагмент.

Об этом свидетельствует и незначительное изменение положения сигнала протона Н-5 в ^1H -ЯМР спектре при переходе от соединения **16a** к соединениям **16b** и **16c** (8.44, 8.47 и 8.41 м.д., соответственно).

Строение продуктов **17a–c** подтверждено данными ^1H -ЯМР и LC/MS спектров.

Отдельное внимание уделено особенностям диазотирования 6-амино-2-(5-амино-2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4k**), содержащей аминогруппы в бензотриазольном и фенильном фрагментах. Благодаря различию в основности аминогрупп удалось провести селективное диазотирование и последующее азосочетание соли диазония **19** с резорцином, получив азосоединение **20**.

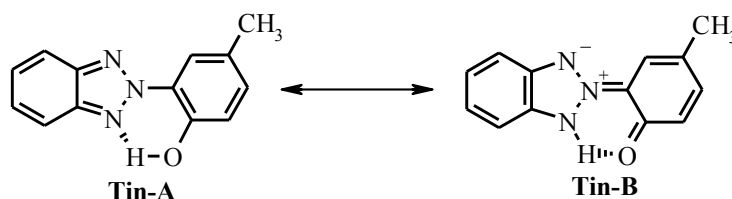


Диазотирование соединения **4k** проводили при 5°C в ацетоне, а азосочетание при кипении реакционной массы.

Данные LC/MS азосоединения **20** показывают, что диазотируется только аминогруппа фенильного кольца, а заместители в бензотриазоле не претерпевают изменений. Это также подтверждается данными ^1H -ЯМР спектров, так как сигнал протона 5-Н фактически не меняет своего расположения и находится при 7.89 и 7.90 м.д. в спектрах соединений **4k** и **20**.

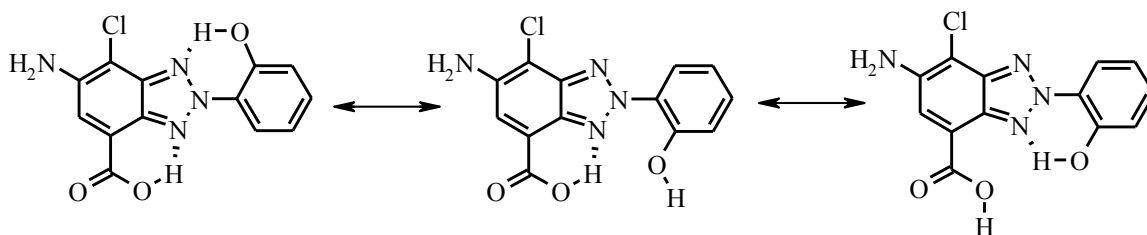
2.4. Рентгеноструктурное исследование 6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты.

В литературе имеются данные рентгеноструктурных исследований замещенных 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазола [103–105]. Показано, что молекула Тинувина Р имеет плоское строение и преимущественно находится в форме **Tin-A**, при этом взаимное расположение атомов является благоприятным для образования таутомерной формы **Tin-B**, которая описывает частичный перенос протона и перенос заряда с гидроксигруппы на бензотриазольный фрагмент [105].



Между *o*-гидроксигруппой и атомом азота бензотриазольного фрагмента существует ВМВС $\text{H}(\text{O}1) \cdots \text{N}$, прочность которой усиливается при введении в положение 3 фенильного фрагмента трет-алкильного заместителя [103].

Для замещенных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты могут существовать три варианта структуры, обусловленные наличием карбоксигруппы и возможностью ориентации гидроксигруппы при плоском строении молекулы.



В связи с этим проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла 6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлор)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4f**), полученного постепенным концентрированием его раствора в смеси этанол : бензол (9:1).

Монокристалл соединения **4f** является сольватом (1:1) с этанолом, строение молекулы которого представлено на рисунке 8.

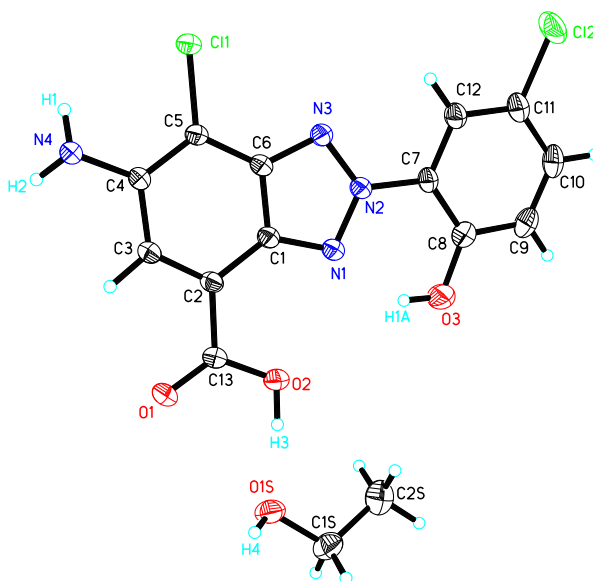
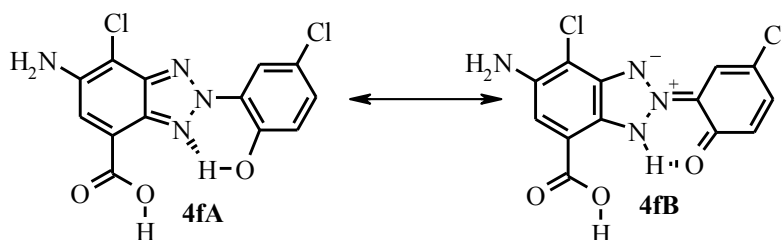


Рисунок 8. Строение сольвата 1:1 6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлор)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4f**) с этанолом согласно данным РСА.

Бензотриазол **4f** имеет плоское строение и в твердом состоянии преимущественно существует в форме **4fA** с возможностью перехода в таутомерную форму **4fB** при частичном переносе протона.



ВМВС образуется с атомом азота триазольного цикла, удаленным от атома хлора, обладающего электроноакцепторным индуктивным эффектом, и в ней участвует протон гидроксигруппы.

Длина связи $\text{H1A} \cdots \text{N1}$ составляет 1.88(2) Å, что незначительно больше соответствующих величин для 2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-5-хлор-2*H*-

бензотриазола, или Тинувина Р (1.85 Å в обоих случаях) [104, 105], а угол при N1A составляет 142.4(2)°. Водород карбоксильной группы связан ММВС с молекулой этанола. Длина связи H3...O1S равна 1.74(2) Å. Таким образом, наличие карбоксильной группы не препятствует образованию ММВС между *o*-гидроксигруппой фенила и атомом азота бензотриазольного фрагмента.

В отдельно взятом слое монокристалла молекулы объединены слабыми взаимодействиями различной природы (рис. 9).

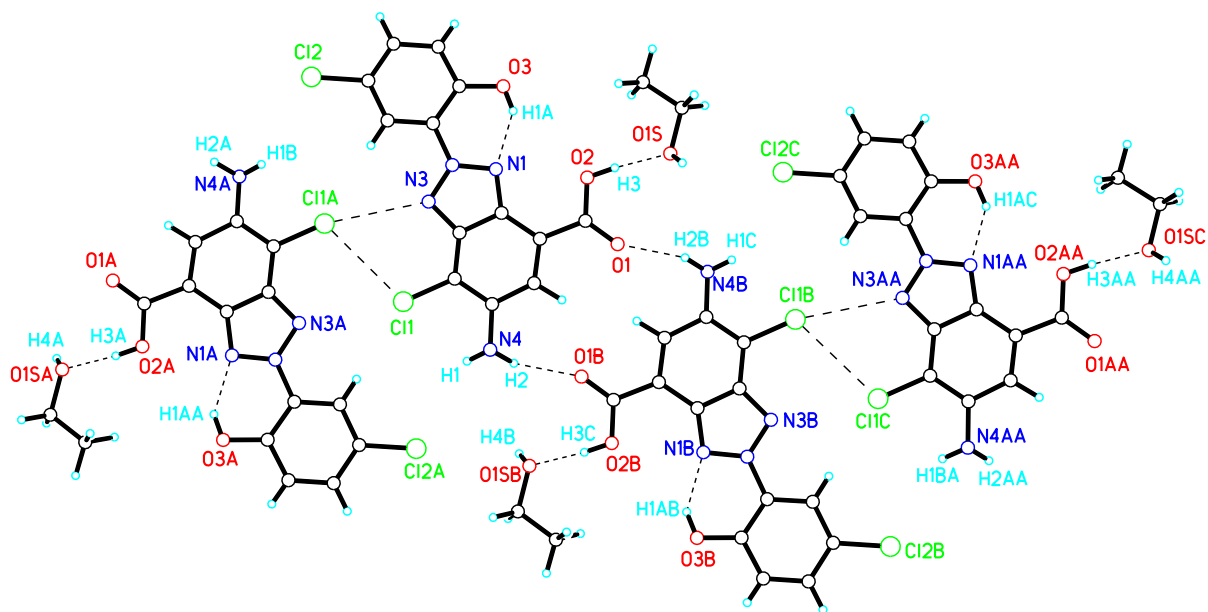


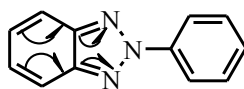
Рисунок 9. Взаимное расположение молекул в отдельно взятом слое кристалла сольвата **4f·EtOH**.

Атом водорода аминогруппы связан ММВС с кислородом карбоксигруппы (длина O1...H2B равна 2.10 Å), второй атом водорода в водородных связях не участвует. Атом водорода H4B сольватной молекулы этанола вовлечен в водородную связь с атомом азота N4 молекулы соседнего слоя (длина 2.16(2) Å). В разных слоях упаковки кристалла молекулы имеют одинаковую ориентацию.

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

Согласно литературным данным 2*H*-бензотриазол поглощает в области 250-280 нм, а 2-фенил-2*H*-бензотриазол имеет ДП с максимумом при 310 нм, вызванную π-π*-электронным переходом [4]. Цикл с двумя «пиридиновыми»

атомами азота является π -дефицитным и в молекуле производных 2*H*-бензотриазола происходит π -электронное смещение по длинной оси.

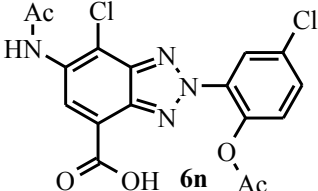
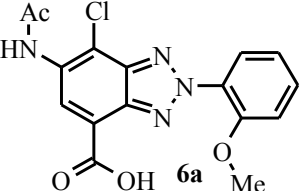


При введении заместителей в 2-фенил-2*H*-бензотриазол положение ДП в ЭСП зависит от их поляризующего действия. Когда оно совпадает с основным направлением поляризации молекулы происходит bathochromic смещение ДП, зависящее от величины мезомерного эффекта заместителя (табл. 1).

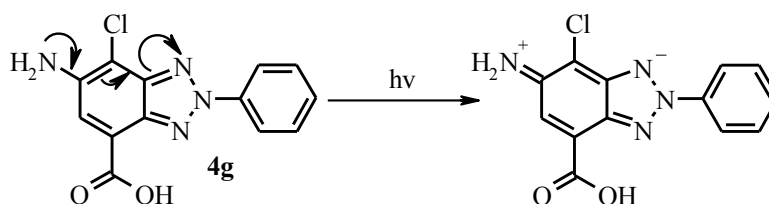
Заместители с незначительным эффектом оказывают такое влияние на положение ДП с сохранением структуры ЭСП. В спектре, например, 6-ацетиламино-2-(2-ацетоксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**6l**) ДП вызвана π - π^* -электронным переходом в системе замещенного 2-фенил-2*H*-бензотриазола [4] и имеет максимум при 320 нм. Введение сильного электроноакцептора (NO_2) в положение 4 фенильного остатка (нитросоединение **6m**) приводит к bathochromic сдвигу полосы ($\Delta\lambda = 15$ нм). Замена 2'-ацетоксигруппы на электронодонорную метоксигруппу (соединение **6a**) сдвигает максимум ДП гипсохромно ($\Delta\lambda = 12$ нм).

Таблица 1. Данные ЭСП 2-фенил-2*H*-бензотриазола и его замещенных.

Соединение	λ_{max} , нм	Соединение	λ_{max} , нм
 21	310	 6g	330
 6l	320	 6m	335

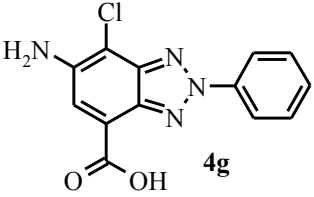
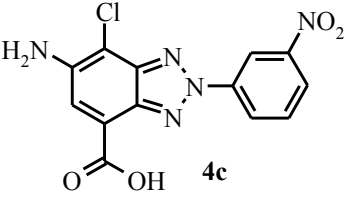
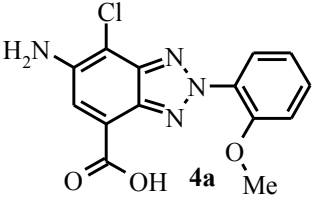
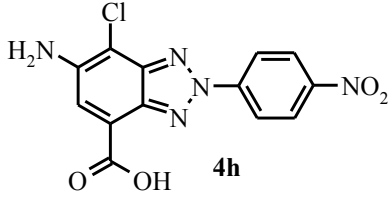
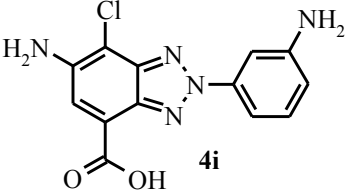
	320		308
---	-----	--	-----

Присутствие в положении 5 2-фенил-2*H*-бензотриазола аминогруппы вызывает появление новой полосы с максимумом 360 нм [4] в спектре 5-амино-2-фенил-2*H*-бензотриазола при сохранении полосы при 310 нм локальной системы 2-фенил-2*H*-бензотриазола. ДП в этом случае возникает в результате электронного перехода с переносом заряда с аминогруппы в π -дефицитную систему триазола ($\text{ПЗ}_{\text{NH}_2}^{\text{Tr}}$) и наблюдается в ЭСП замещенных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты в области 365-425 нм.



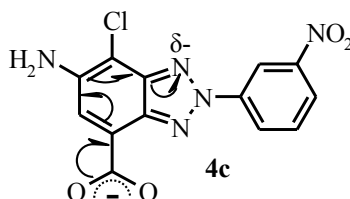
Энергия соответствующего электронного перехода зависит от поляризации бензотриазольного фрагмента по длинной оси и планарности молекулы (табл. 2). Это проявляется при введении в 2-фенильный остаток заместителей, влияющих на π -дефицитность триазола и на планарность. 6-Амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновая кислота (**4g**) имеет максимум поглощения при 384 нм. Введение метоксигруппы в положение 2 фенильного фрагмента (соединение **4a**) приводит к гипсохромному сдвигу ДП на 18 нм, а нитрогруппа сдвигает максимум батохромно на 25 нм для 4-нитрофенилзамещенного **4h** и на 13 нм для 3-нитроизомера **4c**. При этом ДП является индивидуальной, о чем свидетельствует ее разложение по Гауссу [106], например, в спектре соединения **4a**.

Таблица 2. Данные ЭСП 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4g**) и ее замещенных.

Соединение	$\lambda_{\max}$, нм	Соединение	$\lambda_{\max}$, нм
 4g	384	 4c	397
 4a	366	 4h	409
 4i	386		

Электронодонорная аминогруппа в фенильном фрагменте (соединение **4i**) с одной стороны снижает π -дефицитность триазола, но с другой стороны повышает энергию ВЗМО, с которой происходит перенос заряда. В результате полосы ПЗ^{Tr}_{NH2} в спектрах соединений **4g** и **4i** практически совпадают.

На π -дефицитность триазольного фрагмента замещенных 2*H*-бензотриазол-4-карбоновых кислот влияет также ионизация карбоксигруппы (рис. 10).



Ионизация 6-амино-2-(3-нитрофенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4c**) приводит к гипсохромному сдвигу ДП на 14 нм. Такой же эффект наблюдается для 6-амино-2-(2-метоксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **4a** ($\Delta\lambda = 10$ нм) и 6-амино-2-(3-аминофенил)-7-

хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **4i** ($\Delta\lambda = 22$ нм). В результате ионизированная карбоксигруппа полностью утрачивает электронно-акцепторные свойства, а за счет отрицательного заряда проявляет своеобразный «донорный» эффект. Для спектра метилового эфира карбоновой кислоты **8c** таких изменений в щелочной среде не наблюдается.

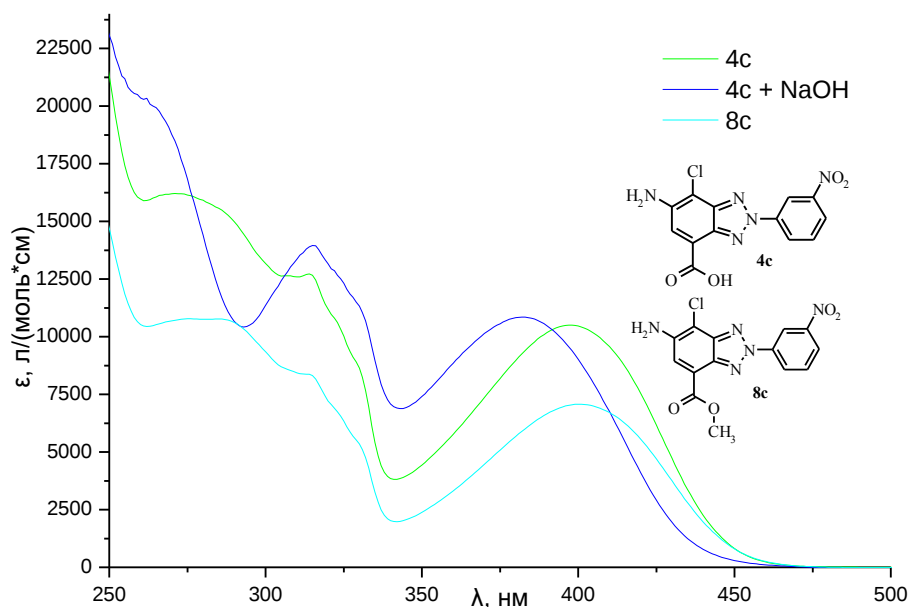
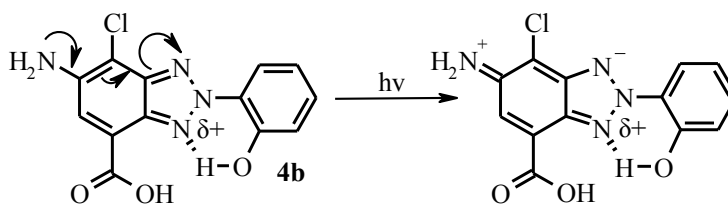


Рисунок 10. ЭСП карбоновой кислоты **4c** и ее метилового эфира **8c** в этаноле.

Особое внимание следует уделить влиянию на полосу ПЗ^{Tr}_{NH2} *o*-гидроксигруппы в 2-фенильном фрагменте. В спектре 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **4b** эта полоса имеет максимум при 395 нм. Ее батохромный сдвиг $\Delta\lambda = 29$ нм (рис. 11) при замене метоксигруппы (соединение **4a**) на гидроксигруппу (соединение **4b**) объясняется наличием ВМВС [103]. ВМВС в таких соединениях способствует планарности молекулы [105] и, вероятно, увеличению поляризации за счет появления δ^+ заряда на атоме N(3) триазола.



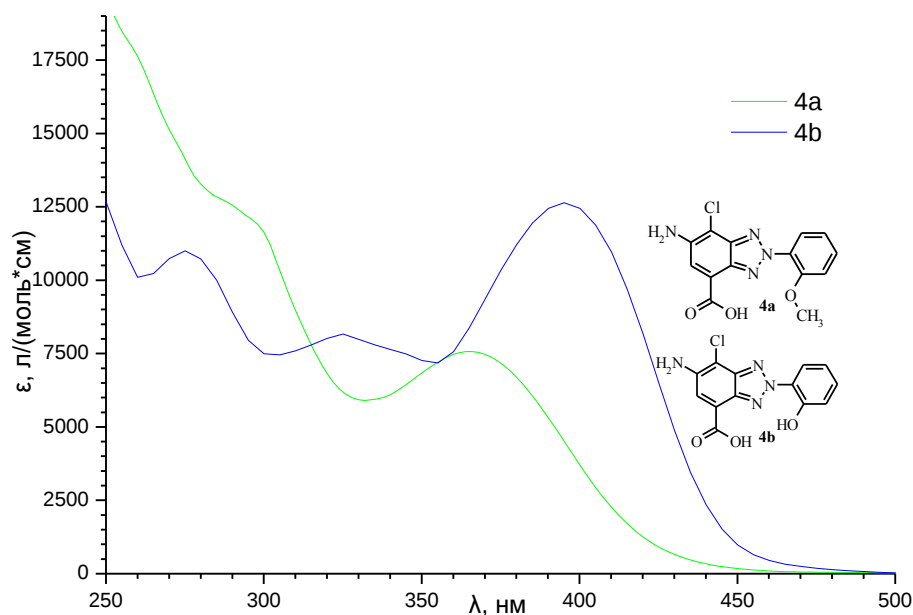


Рисунок 11. ЭСП соединений **4a** и **4b** в этаноле.

В то же время соединение **4b** является производным 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола, при интерпретации ЭСП которого учитывается перенос заряда с гидроксигруппы в триазольный цикл и перенос протона на атом азота при переходе в возбужденное состояние.

Известный светостабилизатор полимеров, 2-(2-гидрокси-5-метил-фенил)-2*H*-бензотриазол (**Tin**), имеет в ЭСП максимум ДП при 338 нм, обусловленный электронным переходом во всей хромофорной системе, полоса при 310 нм соответствует поглощению локальной системы 2-фенил-2*H*-бензотриазола. Для **Tin** в кристаллическом состоянии установлено наличие ВМВС, на существование которой в условиях регистрации ЭСП может влиять растворитель (в нашем случае этанол). В связи с этим нами проведено разложение спектра **Tin** по Гауссу (рис. 12) и было показано, что полоса при 310 нм является индивидуальной, а ДП состоит из двух полос, которые, по-видимому, вызваны поглощением молекул **Tin** с ВМВС и без нее. Естественно, что для второго варианта характерно смещение полосы поглощения в коротковолновую область.

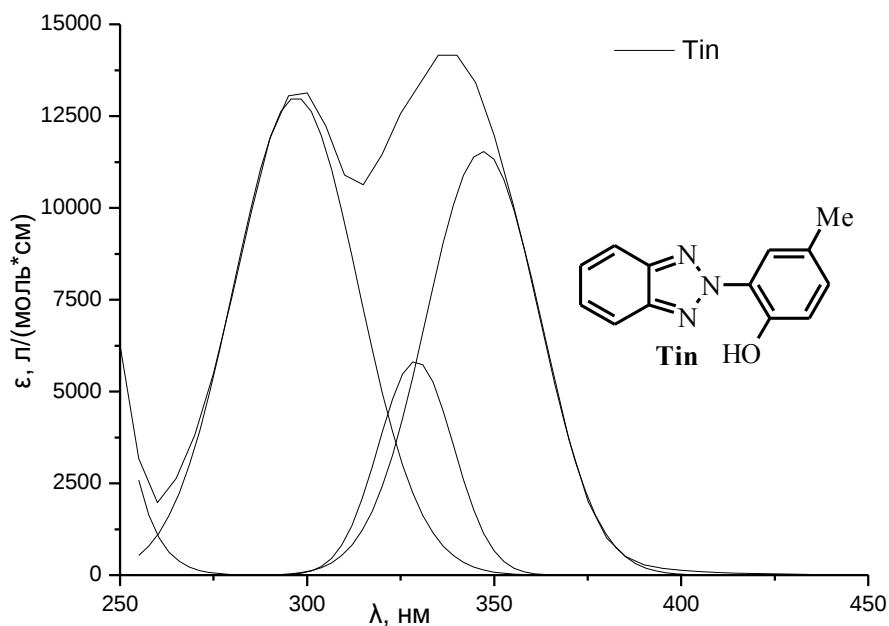


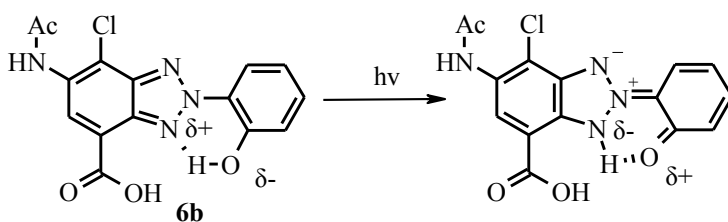
Рисунок 12. ЭСП 2H-бензотриазола **Tin** (этанол) и его разложение по Гауссу*.

**В дальнейшем при разложении спектров по Гауссу индивидуальные полосы будут изображаться не в виде кривых, а в виде линий, отображающих положение максимума и его интенсивность.*

Такая ситуация с ВМВС реализуется и для исследуемых соединений, содержащих 2-гидроксифенильный остаток, но вследствие возможной неэквивалентности в их молекулах «пиридиновых» атомов азота ДП в ЭСП раскладывается по Гауссу на три или две составляющие.

Для соединений ряда **4b** хромофорная система 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазола реализуется в электронном переходе второй полосы с максимумом при 325 нм.

Для соединений с 5-ацетиламиногруппой, обладающей слабым электронодонорным эффектом, процесс с переносом заряда с 2-гидроксигруппы в триазольный фрагмент ПЗ^{Tr}_{OH} становится основным [105, 107]:



При этом в спектре соединения **6b** ДП в области 330–450 нм раскладывается по Гауссу на три составляющие (рис. 13).

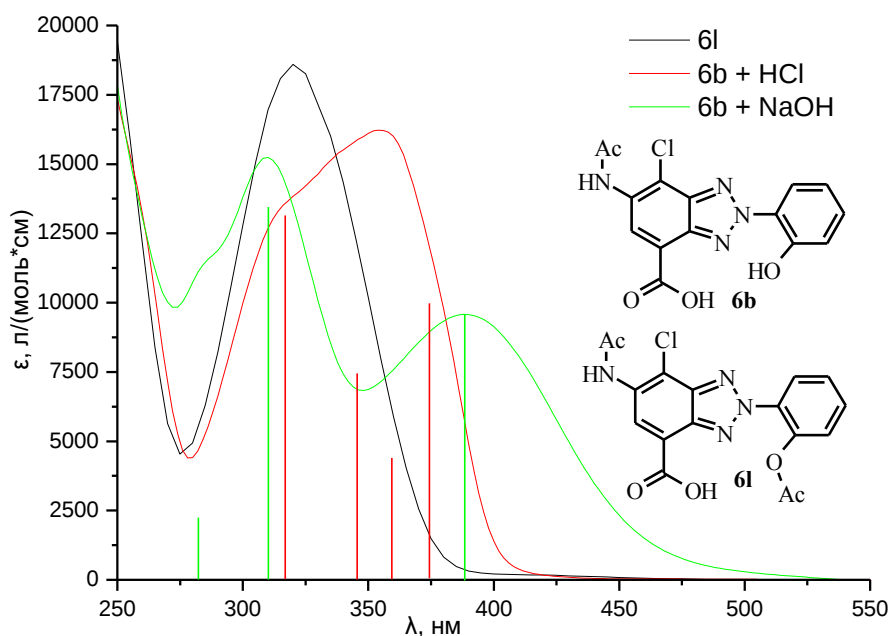
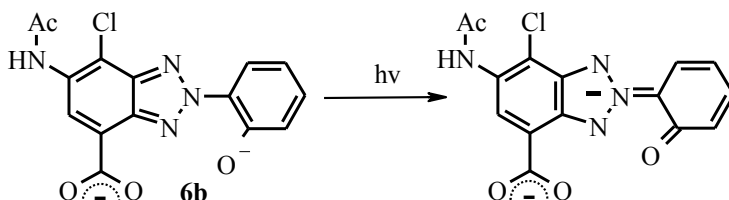


Рисунок 13. ЭСП соединений **6l** и **6b** (этанол), и их разложение по Гауссу*.

Ионизация гидроксила в таких соединениях значительно повышает ЭД свойства О-заместителя, смещая батохромно полосу переноса заряда с его участием ($\Delta\lambda = 34$ нм). Уменьшение интенсивности полосы, которая является индивидуальной (рис. 13), связано с нарушением планарности молекулы при переходе от HO- к O[−]-заместителю. Полоса в области 310–330 нм в спектре соединения **6b** соответствует поглощению системы 2-фенил-2H-бензотриазола.

Положение и интенсивность ДП в спектрах 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазолов зависят от эффекта заместителей.



Увеличение π -дефицитности гетероароматического фрагмента и повышение ЭД способности гидроксила способствуют переносу заряда ПЗ^{Tr}_{ОН}. Такая закономерность четко наблюдается при сравнении ЭСП 6-ацетиламино-

2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**6b**) и ее нитрозамещенных **6d** и **6e** (рис. 14). При наличии нитрогруппы в *n*-положении к триазольному циклу наблюдается батохромный сдвиг ДП до 370 нм, ее присутствие в *m*-положении к гидроксилу приводит к гипсохромному сдвигу полосы ПЗ^{Tr}_{ОН} до 345 нм. В молекуле 2-(5-амино-2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола **6k** аминогруппа оказывает противоположное действие, смещая полосу ПЗ^{Tr}_{ОН} батохромно. При этом наблюдается резкое уменьшение ее интенсивности, что связано, по-видимому, с нарушением ВМВС и планарности молекулы из-за резкого уменьшения кислотности гидроксигруппы под влиянием аминогруппы.

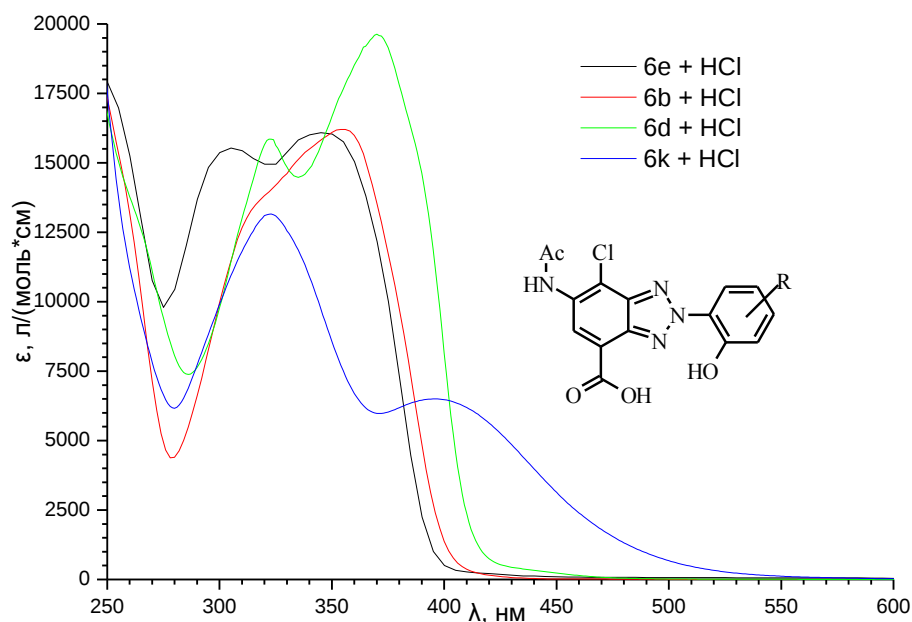


Рисунок 14. ЭСП соединения **6b** и его замещенных* (этанол).

*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

При ионизации гидроксигруппы на положение полосы ПЗ^{Tr}_{О-} влияют заместители в бензотриазольном фрагменте (рис. 15).

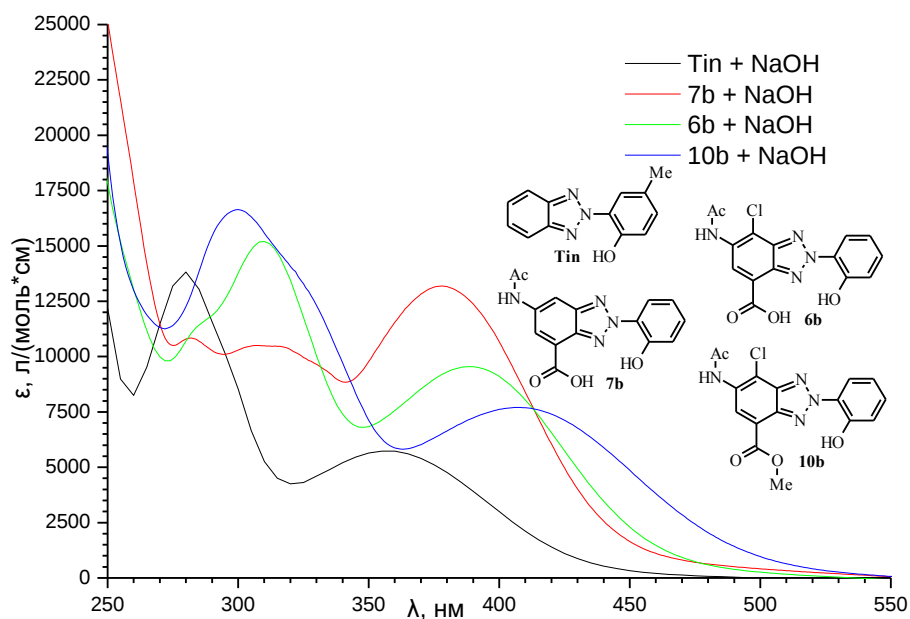


Рисунок 15. ЭСП замещенных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола в этаноле в присутствии NaOH.

Индуктивный эффект атома хлора несколько усиливает ЭА свойства бензотриазольного фрагмента, понижая энергию переноса заряда с атома кислорода и смещает полосу ПЗ^{Tr}_О- батохромно ($\Delta\lambda = 10$ нм). Наличие отрицательного заряда на карбоксиле оказывает противоположный эффект (стр. 68) и при переходе от эфира **10b** к ионизированной карбоновой кислоте **6b** наблюдается гипсохромный сдвиг ДП ($\Delta\lambda = 19$ нм).

Для соединений ряда **6b** показано также, что наличие свободной карбоксигруппы приводит в 96%-ном этаноле к частичной ионизации гидроксила, вызывающей появление в ЭСП малоинтенсивного поглощения в области 400–470 нм (рис. 16). Это хорошо наблюдается в спектрах 6-ацетиламино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**6b**) и ее замещенных **6d–f**, **6o**.

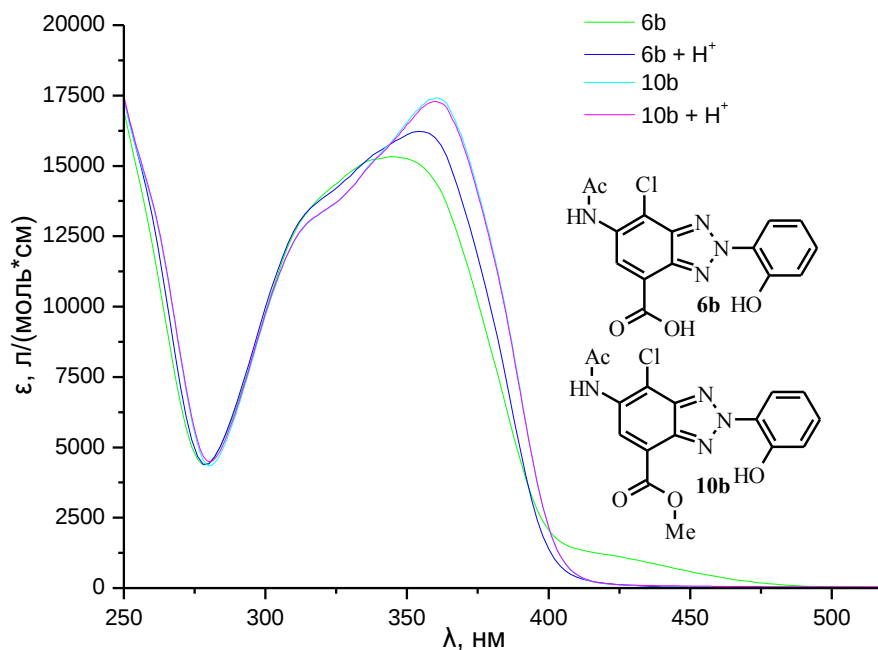
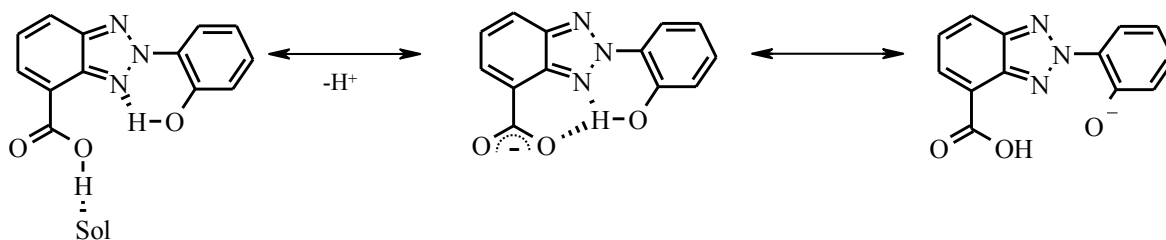


Рисунок 16. ЭСП карбоновой кислоты **6b** и ее метилового эфира **10b** в этаноле.

Участие в этом процессе COOH -группы подтверждается тем, что в отличие от карбоновой кислоты **6b** гидроксигруппа в эфире **10b** ионизируется только в присутствии щелочи (рис. 16). Механизм ионизации гидроксигруппы под влиянием карбоксила можно представить следующим образом:



Для замещенных аминогидроксисоединения **4b** вероятность электронных переходов с вкладом $\text{PZ}^{\text{Tr}}_{\text{NH}_2}$, $\text{PZ}^{\text{Tr}}_{\text{OH}}$ и $\text{PZ}^{\text{Tr}}_{\text{O}^-}$, положение и интенсивность соответствующих полос в ЭСП зависят от $p\text{H}$ среды (рис. 17). Амино- и гидроксигруппа взаимодействуют с одним и тем же триазольным акцептором, поэтому возникают две конкурирующие хромофорные системы. При значении $p\text{H} \leq 7$ гидроксигруппа неионизирована и является более слабым электронодонором, чем аминогруппа. В результате полоса $\text{PZ}^{\text{Tr}}_{\text{OH}}$ в спектре

аминосоединения **4b** смещается гипсохромно ($\Delta\lambda \approx 30$ нм) до ≈ 325 нм и становится менее интенсивной по сравнению со спектром N-ацилированного соединения **6b**.

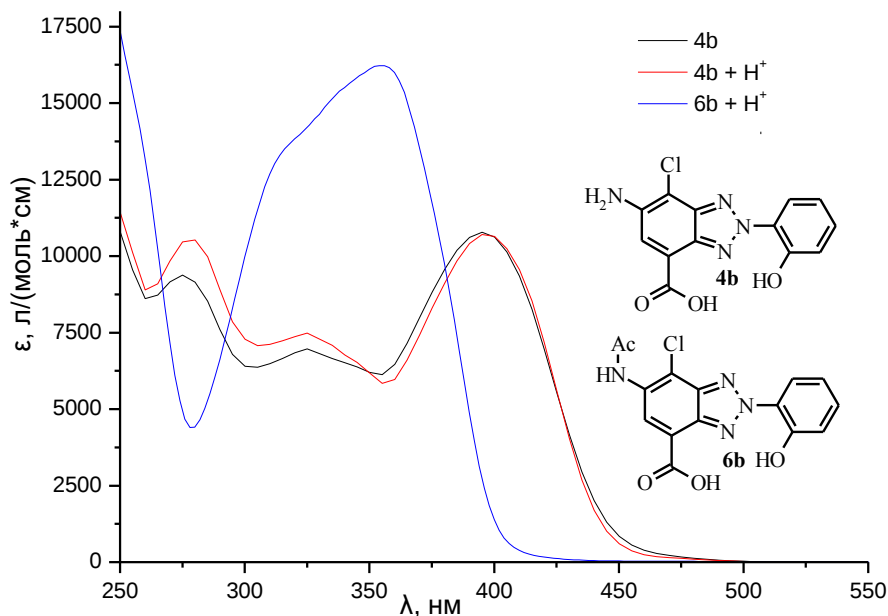


Рисунок 17. ЭСП соединений **4b** и **6b** в этаноле.

В щелочной среде происходит ионизация гидроксигруппы. В такой молекуле два сильных электронодонора взаимодействуют с триазольным фрагментом и существуют хромофорные системы 5-амино-2-фенил-2*H*-бензотриазола и ионизированного 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола.

Положение ДП в ЭСП 5-амино-2-фенил-2*H*-бензотриазола **4g** ($\lambda_{\max} = 384$ нм) и ионизированного 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола **6b** ($\lambda_{\max} = 388$ нм) практически совпадает. При наличии таких хромофорных систем в единой молекуле возникает конкуренция между $\text{ПЗ}_{\text{NH}_2}^{\text{Tr}}$ и $\text{ПЗ}_{\text{O}^-}^{\text{Tr}}$ и конфигурационное взаимодействие волновых функций, описывающих соответствующие возбужденные состояния. Другими словами электронные переходы $\text{ПЗ}_{\text{NH}_2}^{\text{Tr}}$ и $\text{ПЗ}_{\text{O}^-}^{\text{Tr}}$ могут быть смешанными и каждый имеет вклад конкурента.

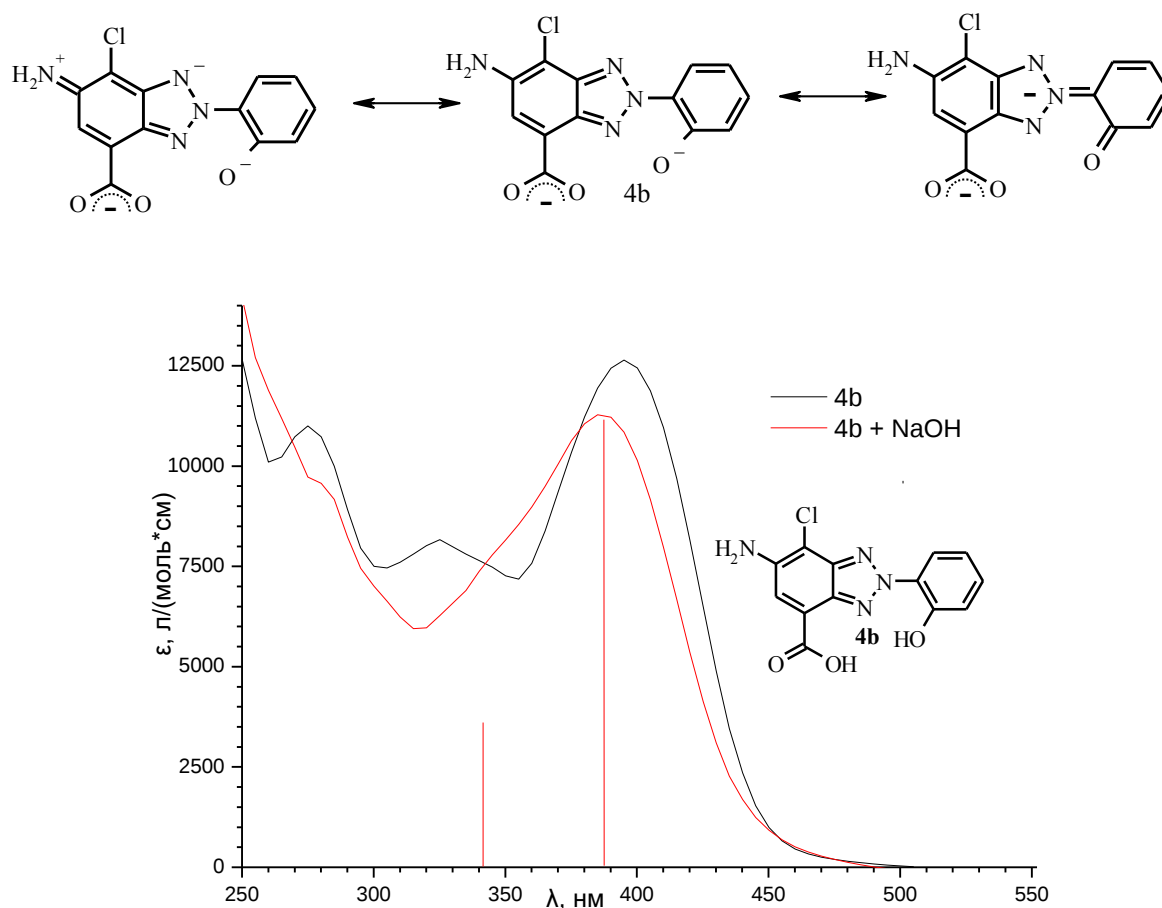


Рисунок 18. ЭСП соединения **4b** (этанол) и разложение спектра по Гауссу.

На наш взгляд, перенос заряда с аминогруппы, находящейся в прямом сопряжении с «пиридиновым» азотом триазола (в отличие от сопряжения «ионного» кислорода через «пиррольный» атом азота), должен быть более эффективным.

В щелочной среде в спектре соединения **4b** наблюдается уширение ДП по сравнению со спектром в этаноле. При разложении в первом спектре идентифицированы полосы при 340 нм и 390 нм (рис. 18), соответствующие, очевидно, полосам $\text{PZ}^{\text{Tr}}_{\text{O}^-}$ и $\text{PZ}^{\text{Tr}}_{\text{NH}_2}$. При этом полоса при 390 нм характеризуется уменьшением интенсивности и небольшим гипсохромным сдвигом ($\Delta\lambda = 5$ нм) по сравнению с полосой $\text{PZ}^{\text{Tr}}_{\text{NH}_2}$ в спектре неионизированного гидроксисоединения **4b**. Вторая полоса, имеющая низкую интенсивность, сдвинута bathochromно на 15 нм относительно полосы $\text{PZ}^{\text{Tr}}_{\text{OH}}$ в спектре соединения **4b**. Следовательно, при ионизации гидроксигруппы в ЭСП

6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **4b** наблюдаются изменения, вызванные нарушением планарности молекулы и различием в электронодонорном эффекте НО- и О⁻ - заместителей.

Закономерности влияния заместителей в 2-гидроксифенильном фрагменте на $\lambda_{\max}$ в ряду аминогидроксисоединения **4b** являются аналогичными описанным выше (стр. 67-68). Наибольшие изменения в положении ДП ПЗ^{Tr}_{NH₂} наблюдаются при введении заместителей в положении 4 2-гидроксифенильного фрагмента, но причины батохромного сдвига при этом различны (табл. 3). Нитрогруппа усиливает поляризацию по длинной оси и понижает энергию НСМО, которая определяет особенности возбужденного состояния молекулы, а аминогруппа повышает энергию ВЗМО основного состояния. Акцепторы в положении 5 2-гидроксифенильного фрагмента, «работающие» не по длинной оси молекулы практически не изменяют положение ДП ПЗ^{Tr}_{NH₂} по сравнению со спектром соединения **4b**.

Таблица 3. Данные ЭСП соединения **4b** и его замещенных в этаноле.

№	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
$\lambda_{\max}$, нм	395	424	400	398	408	408	398

Сложная структура спектра исследуемых соединений в области 300-360 нм связана с тем, что в растворе могут присутствовать молекулы с ВМВС (1 или 2 планарных варианта) и молекулы без ВМВС, при этом каждая структура 2-гидроксифенилзамещенного может иметь собственное поглощение ПЗ^{Tr}_{ОН}.

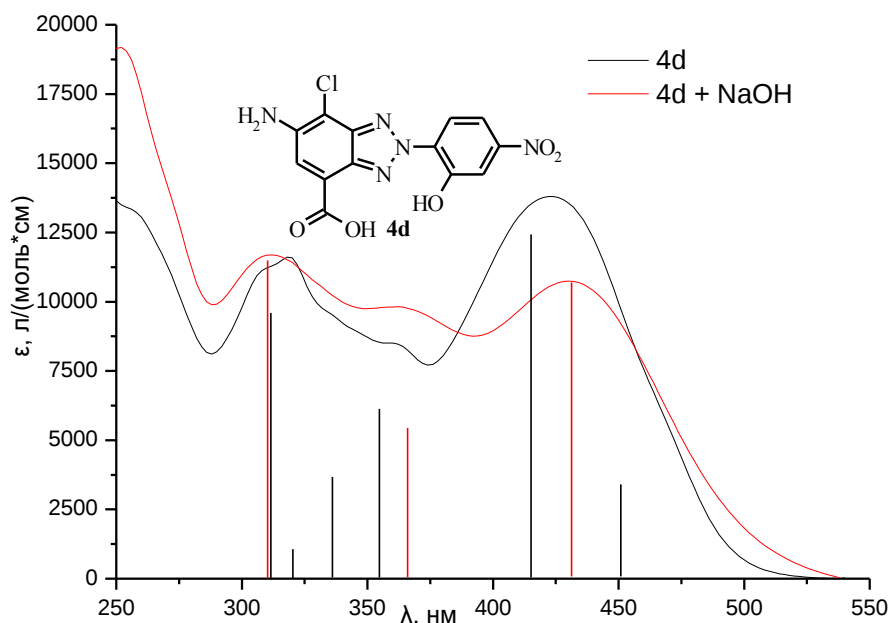


Рисунок 19. ЭСП соединения **4d** (этанол) и его разложение по Гауссу.

Показательным является сложный спектр нитросоединения **4d** (рис. 19). При его разложении в области 300 - 500 нм показано, что он состоит из 5 полос с максимумами 310 нм (система 2-фенил-2*H*-бензотриазола), 335 нм и 355 нм (система 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола без ВМВС и с ВМВС), 415 нм и 450 нм (единая хромофорная система без ВМВС и с ВМВС). В щелочной среде (рис. 19) в той же области спектр соединения **4d** разлагается на три полосы с максимумами 310 нм (система 2-фенил-2*H*-бензотриазола), 365 нм (система ионизированного 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола) и 430 нм (вся хромофорная система), что подтверждает правильность выбранного подхода интерпретации ЭСП.

В молекуле нитроизомера **4e** гидроксигруппа участвует в формировании локальных хромофорных систем 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола и 4-нитрофенола (собственное поглощение при 312 нм и при 400 нм в присутствии щелочи [98]). После разложения спектра этого соединения, зарегистрированного в присутствии щелочи, показано, что ДП состоит из полос $\text{ПЗ}_{\text{O}^-}^{\text{Tr}}$, $\text{ПЗ}_{\text{O}^-}^{\text{NO}_2}$ и $\text{ПЗ}_{\text{NH}_2}^{\text{Tr}}$ (335, 375 и 420 нм) (рис. 20).

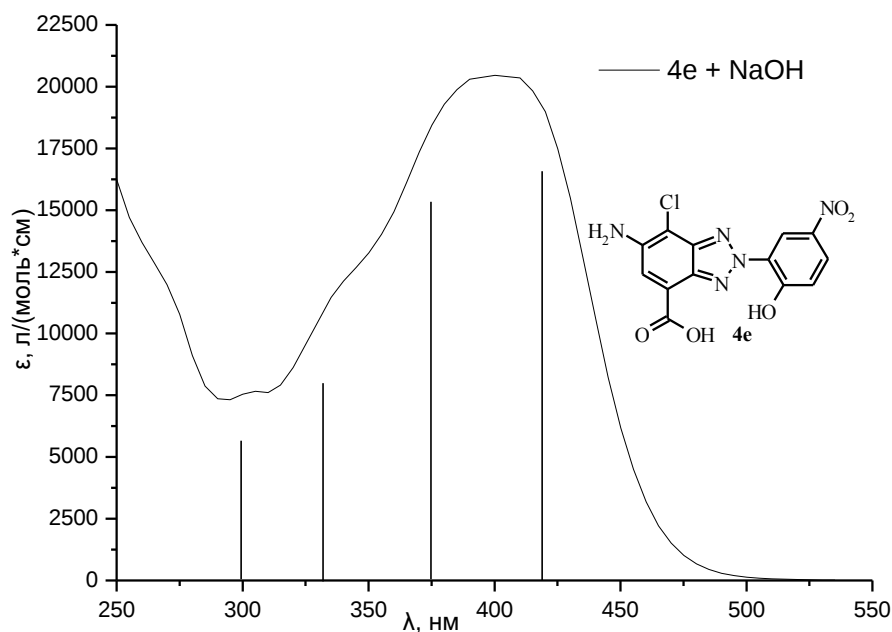


Рисунок 20. ЭСП соединения **4e** (этанол + NaOH) и его разложение по Гауссу.

ЭСП аминосоединений **4k** и **4j** в отличие от нитроизомеров практически совпадают и претерпевают сходные изменения при добавлении щелочи. Широкая ДП в спектрах неионизированных **4k** и **4j** раскладывается на полосу: ПЗ^{Tr}_{NH₂} с максимумом при 410 нм и полосу в области 345-360 нм (рис. 21). В случае соединения **4k** она является полосой ПЗ^{Tr}_{OH}.

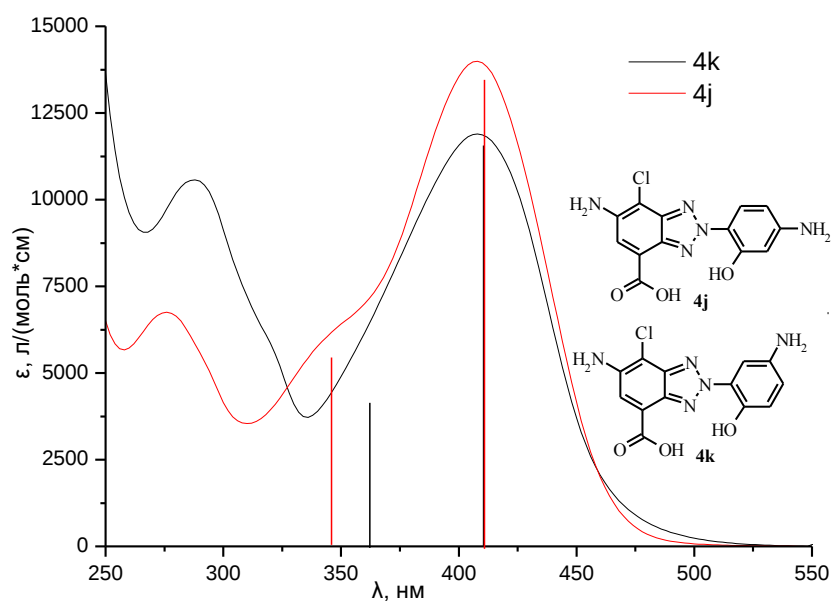
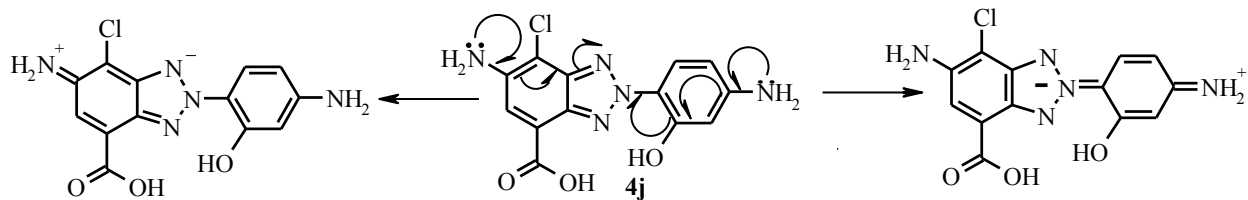
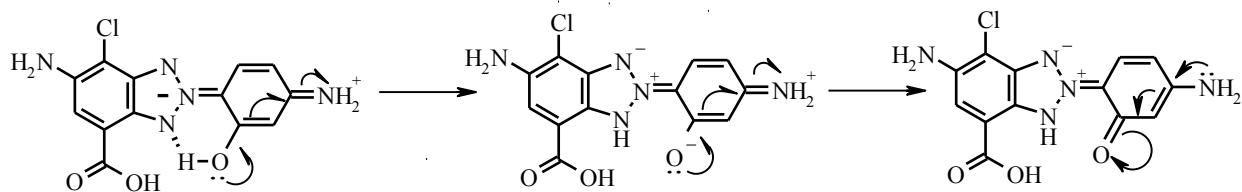


Рисунок 21. ЭСП соединений **4j** и **4k** (этанол) и их разложение по Гауссу.

Для изомера **4j**, в котором аминогруппа находится в положении, сопряженном с триазольным фрагментом, можно было ожидать появления полосы $\text{PZ}_{\text{NH}_2}^{\text{Tr}^-}$:



Но в этом случае возбужденное состояние $\text{PZ}_{\text{NH}_2}^{\text{Tr}^-}$ будет дестабилизироваться переносом протона гидроксигруппы на азот триазола с отрицательным зарядом. В результате формируется возбужденное состояние, соответствующее $\text{PZ}_{\text{OH}}^{\text{Tr}^-}$, которое стабилизировано сопряжением аминогруппы с карбонилем. Это определяет сходство спектров изомеров **4k** и **4j**.



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

В статье М.С. Рефата описано взаимодействие 5-амино-2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазола с солями двухвалентных металлов с образованием комплексов состава 1:2 [9] при участии в координации «пиридинового» атома азота триазольного цикла.

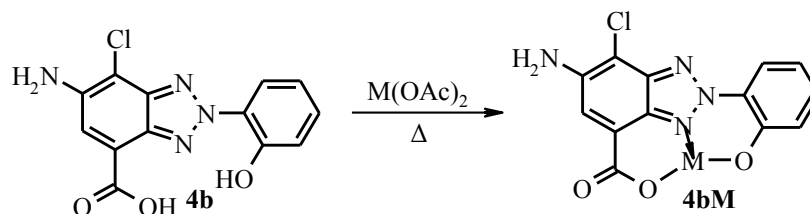
На примере 2-(2-гидроксифенил)-4-карбокси-2H-нафто[1,2-d]триазолов показано, что карбоксильная группа образует дополнительную валентную связь с катионами Cu^{2+} и Ni^{2+} и в итоге получают комплексы 1:1 [10].

Однако эти литературные данные не содержат количественной оценки прочности синтезированных комплексов. Также в литературе отсутствуют сведения о зависимости комплексообразующих свойств 2-(2-гидро-ксифенил)-

2*H*-бензотриазолов от наличия в базовой молекуле заместителей и данные о металлокомплексах на основе замещенных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты.

6-Амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновая кислота **4b** и ее замещенные содержат две группы, способные к валентному связыванию с катионами металлов. Поэтому для комплексообразования были выбраны двухвалентные катионы, имеющие различные собственные радиусы: Mg^{2+} (0.86 Å), Ca^{2+} (1.14 Å), Zn^{2+} (0.88 Å), Cu^{2+} (0.87 Å), Co^{2+} (0.89 Å), Ni^{2+} (0.83 Å), Mn^{2+} (0.97 Å), Pb^{2+} (1.33 Å) [108], что позволяет оценить эффективность лигандов в зависимости от этого параметра.

Нами были проведены реакции 6-амино-7-хлор-2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4b**) и ее замещенных **4d**, **4f**, **4l**, **6d** с ацетатами магния, меди и цинка в среде этанола или диоксана. Данные масс-спектров высокого разрешения и элементного анализа показали, что при этом образуются комплексы состава 1:1.

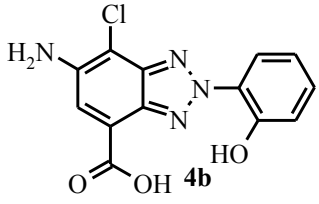
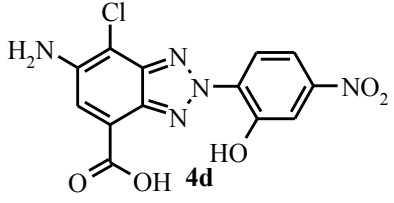
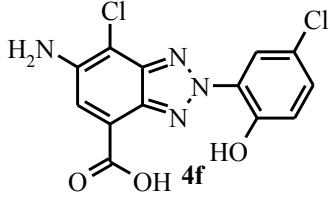
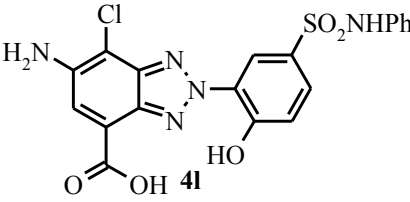
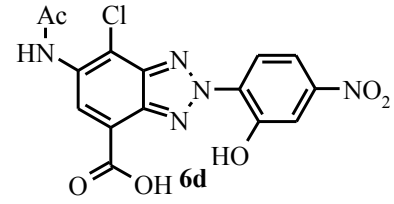


Следует отметить, что комплекс **4bCu** является устойчивым к действию уксусной кислоты. Соединение **4b** полностью реагирует с ацетатом меди даже в присутствии 300 моль уксусной кислоты на моль соли меди. В то же время комплекс **4bCu** при действии 1% соляной кислоты разрушается, что может быть использовано для регенерации лиганда.

Хелатирование катионов металлов замещенными 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты приводит к изменениям в ИК спектрах. В области 1610–1550 cm^{-1} появляется полоса валентных колебаний карбоксилат-аниона, а полоса при 1720–1680 cm^{-1} связи C=O карбоксильной группы исчезает. Следовательно, в комплексе связь металл – кислород имеет ионный

характер, что подтверждается данными ^1H -ЯМР спектров для комплексов с Mg^{2+} и Zn^{2+} . В этих спектрах происходит сдвиг в сильное поле сигналов протонов бензотриазольного фрагмента Н-5 и фенильного остатка Н-3', Н-4' и Н-5' по сравнению со спектром лиганда **4b**. С другой стороны, сигнал протона Н-6' смещается в слабое поле (табл. 4). Такая особенность связана, по-видимому, с усилением электронодефицитных свойств триазольного фрагмента из-за образования донорно-акцепторной связи с катионом металла и плоским строением комплекса, при котором этот протон дезэкранируется под действием электронного и анизотропного эффектов бензотриазольного фрагмента.

Таблица 4. Данные ЯМР ^1H спектров бензотриазолов **4b**, **4d**, **4l**, **6d** 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
 4f	LH ₂	7.90	7.18	7.48	-	7.87
	LMg	7.66	6.67	7.04	-	8.04
 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
 6d	LH ₂	8.50	7.97	-	7.90	8.13
	LMg	8.21	7.45	-	7.28	8.39

Комплексообразование 2*H*-бензотриазола **4b** с большинством выбранных катионов сопровождается увеличением интенсивности и батохромным сдвигом ДП в ЭСП (рис. 22). Исключением по изменению интенсивности поглощения является катион Pb^{2+} , для которого этот показатель значительно уменьшается, что, очевидно, связано с максимальным размером радиуса катиона и сложностью образования комплекса 1:1.

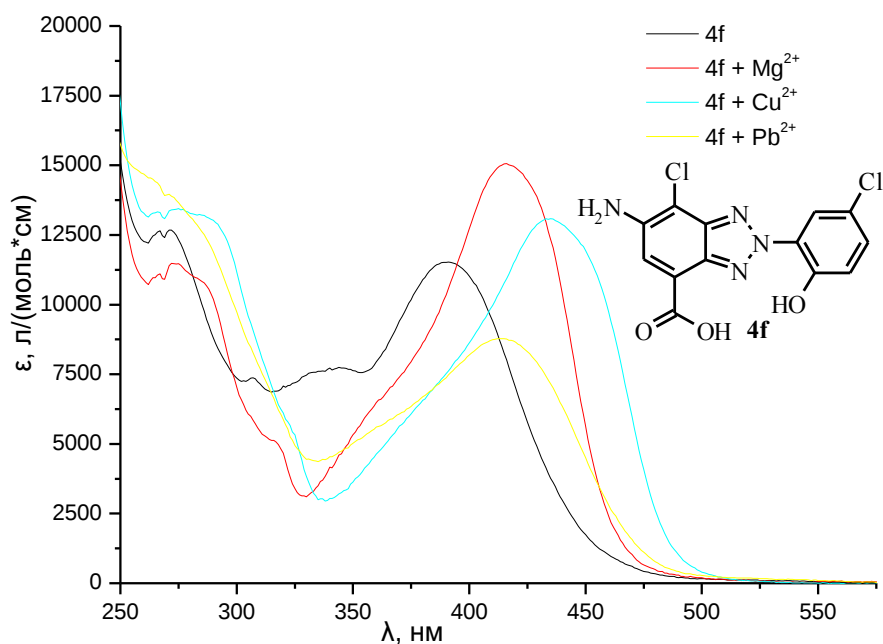


Рисунок 22. ЭСП соединения **4f** и его металлокомплексов* в этаноле.

*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

Величина батохромного сдвига ДП в ЭСП для замещенных 2*H*-бензотриазола **4b** при взаимодействии с катионом Mg^{2+} зависит от электронного эффекта заместителя R в положении 5' фенильного остатка ($\text{R}=\text{NH}_2$ 24 нм, $\text{R}=\text{H}$ 15 нм, $\text{R}=\text{Cl}$ 18 нм, $\text{R}=\text{SO}_2\text{NHPH}$ 8 нм, $\text{R}=\text{NO}_2$ 11 нм) или в положении 4' ($\text{R}=\text{NH}_2$ 18 нм, $\text{R}=\text{NO}_2$ 23 нм). А именно, в случае заместителей в положении 5' минимальные изменения ДП характерны для электроноакцепторов, а максимальные — для аминогруппы. В случае заместителей в положении 4'

наблюдается обратная закономерность. Таким образом, увеличение прочности водородной связи в лиганде уменьшает величину батохромного сдвига ДП при взаимодействии с Mg^{2+} .

В комплексах фиксируется жесткая структура, при которой из-за ионной составляющей валентной связи с металлом максимально проявляется электронодонорный эффект атома кислорода, повышающий эффективность взаимодействия О-содержащего заместителя с акцепторным триазольным фрагментом. Влияние донорно-акцепторной связи N-M на изменение ЭСП наглядно проявляется для нитросоединения **8e** и его металлокомплексов (рис. 23).

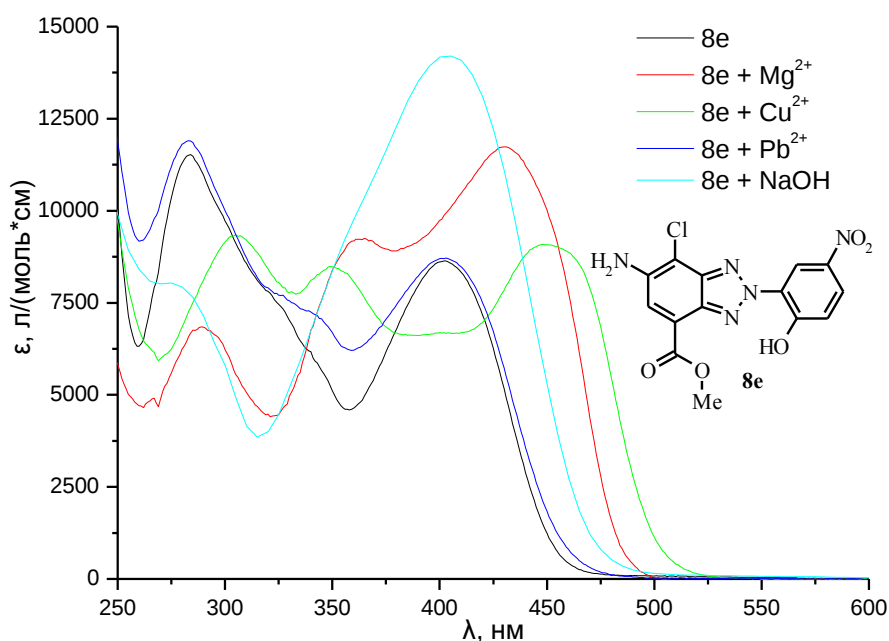


Рисунок 23. ЭСП метилового эфира **8e** и его металлокомплексов* в этаноле.

*Положение максимума ДП в ЭСП

Металл	—	Mg	Ca	Cu	Ni	Co	Pb	Zn	Mn
$\lambda_{\max}$	403	431	421	448	444	442	403	429	430

В результате увеличения электроноакцепторности триазольного цикла при образовании комплексов ДП в спектрах соединения **8e** в присутствии M^{2+} -катионов смещена батохромно ($\Delta\lambda \leq 43$ нм) по сравнению со спектром лиганда,

зарегистрированным в присутствии NaOH. Поглощение в области 360-400 нм в спектрах данных металлокомплексов обусловлено, по-видимому, появлением полос $\text{PZ}^{\text{NO}_2}_{\text{OM}}$. В случае катиона свинца, имеющего максимальный размер в ряду выбранных катионов, изменение в ЭСП не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии комплексообразования.

Известно, что d-металлы (Cu, Ni, Co) обладают значительно большей способностью к образованию координационных связей, чем щелочно-земельные (Mg, Ca) [109]. С другой стороны, медь характеризуется большей электроотрицательностью, чем магний. Учитывая, что взаимодействие 2-гидроксифенил-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **4b** с ацетатом меди сдвигает ДП батохромно по сравнению со спектром лиганда на 34 нм, а с ацетатом магния - только на 18 нм (рис. 24), можно утверждать, что основной причиной углубления цвета при комплексообразовании с постоянным лигандом является влияние координационной связи «металл - атом азота триазола». Такая закономерность соблюдается для всех производных соединения **4b**.

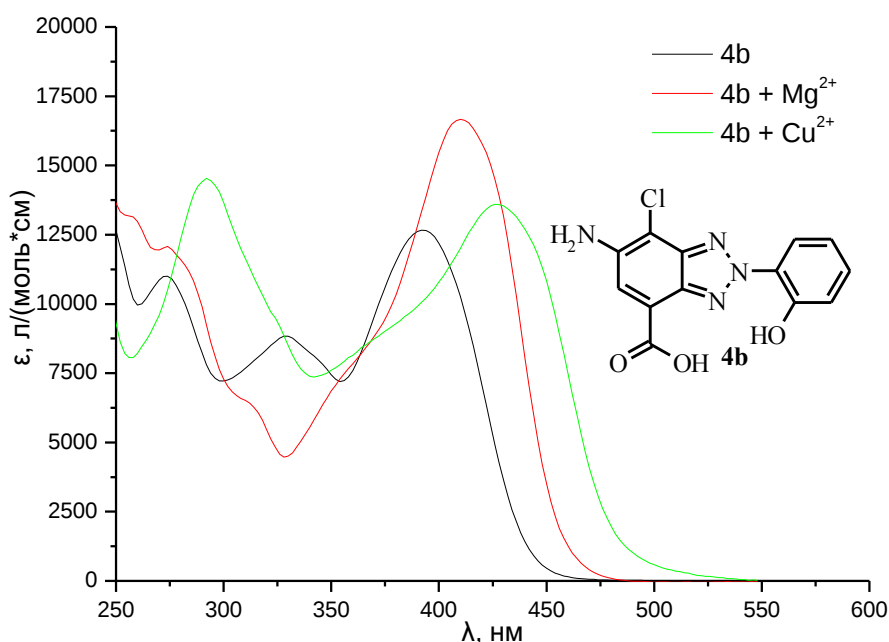


Рисунок 24. ЭСП соединения **4b** и его металлокомплексов в этаноле.

Наличие характерных изменений в ЭСП при комплексообразовании позволило нам осуществить спектрофотометрическое титрование замещенных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновых кислот ацетатом магния в этаноле (рис. 25) и определить константы устойчивости комплексов.

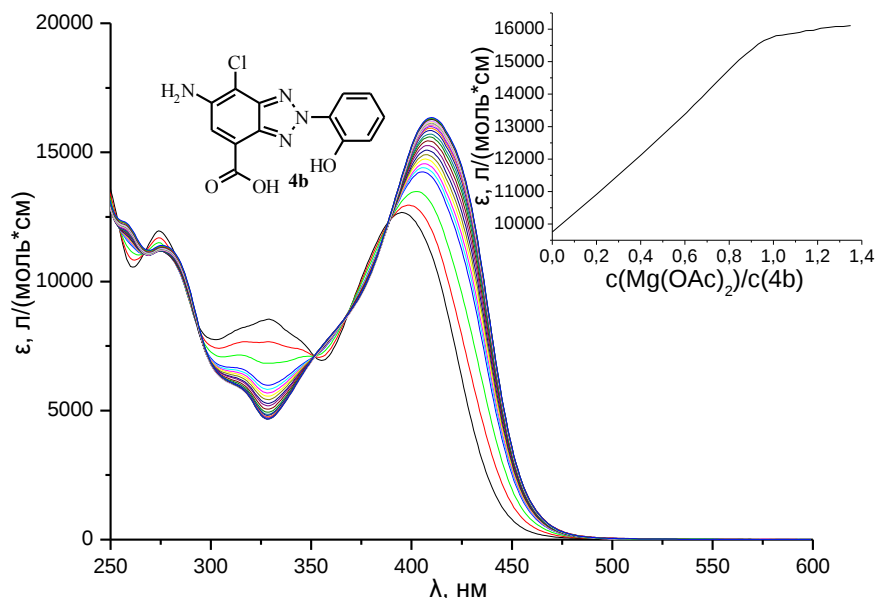
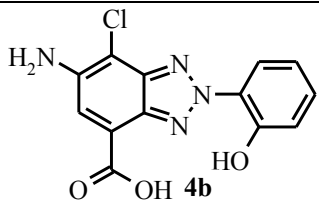
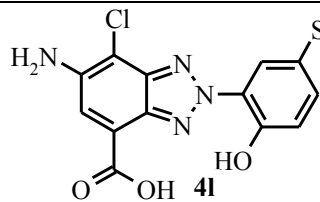
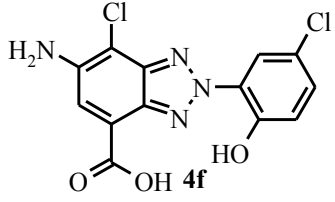
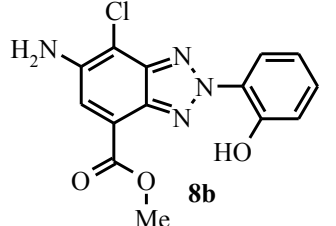
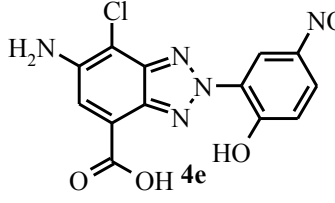
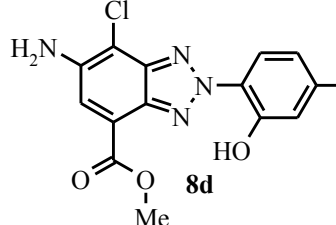
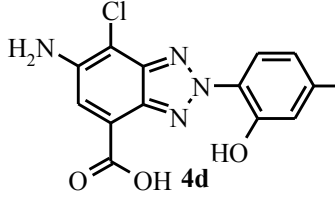
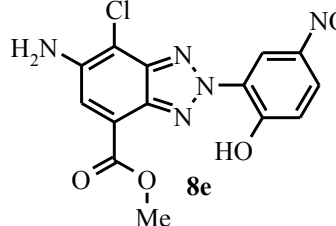
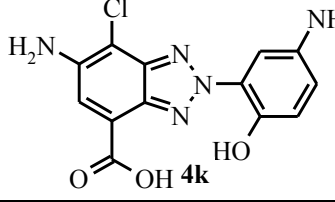
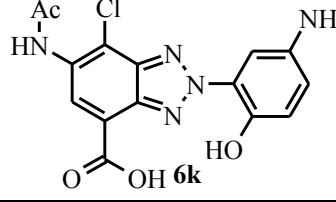
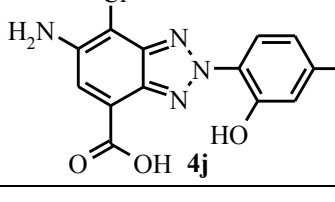
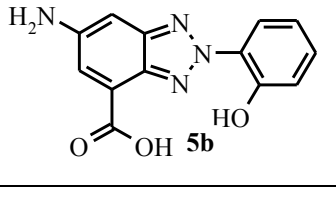


Рисунок 25. ЭСП и кривая титрования ($\lambda=415$ нм) соединения **4b** раствором $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ в этаноле.

Логарифм константы устойчивости ($\lg K$) комплекса **4bMg** равен 6.25 ± 0.05 , при этом введение заместителей в молекулу лиганда **4b** и его модификация влияет на устойчивость комплексов (табл. 5).

Таблица 5. Устойчивость комплексов производных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4b**) с Mg^{2+} .

Соединение №	$\lg K$	Соединение №	$\lg K$
 4b	6.25 ± 0.05	 4l	≈ 7

 4f	6.10 ± 0.07	 8b	3.63 ± 0.06
 4e	> 7	 8d	3.85 ± 0.04
 4d	> 7	 8e	5.28 ± 0.07
 4k	5.50 ± 0.06	 6k	5.76 ± 0.05
 4j	5.69 ± 0.08	 5b	5.88 ± 0.06

Из полученных данных следует, что прочность магниевых комплексов в ряду 2-гидроксифенил-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты в значительной степени зависит от кислотности гидроксигруппы. При наличии в 2-гидроксифенильном фрагменте электроноакцепторов $\lg K$ достигает значения 7 в случае анилиносульфонилазамещенного **4l** и превышает его для нитрозамещенных **4d** и **e**. Напротив, аминогруппа (соединения **4j** и **k**) почти на порядок уменьшает константу устойчивости комплексов.

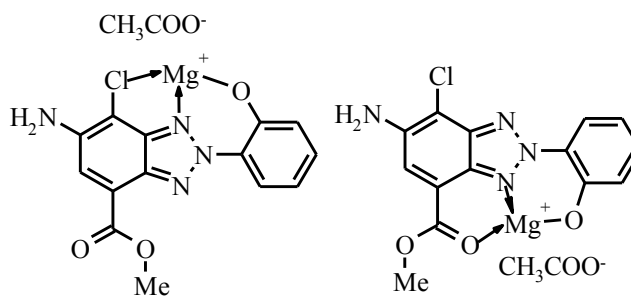
При замене гидроксигруппы в положении 2 фенильного фрагмента на атом водорода (соединение **4c**) или на метоксигруппу (соединение **4a**) добавление ацетата магния приводит к гипсохромному сдвигу ДП ($\Delta\lambda = 4$ нм)

(табл. 6), что связано, по-видимому, с отсутствием координационной связи между катионом и N-атомом бензотриазола и существованием в растворе только соответствующего карбоксилата магния.

Таблица 6. Данные ЭСП 6-амино-2-(2-метоксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4a**) и ее металлокомплексов в этаноле.

Металл	–	Mg	Ca	Cu	Ni	Co	Pb	Zn	Mn
λ_{max} , нм	366	364	367	380	378	374	371	375	375

В то же время с метиловыми эфирами замещенных 2-гидроксифенил-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты Mg^{2+} образует комплексные соединения (рис. 23), при этом возможны два варианта, для которых Mg^{2+} имеет координационную связь с атомами азота и хлора или кислородом сложноэфирной группы лиганда.

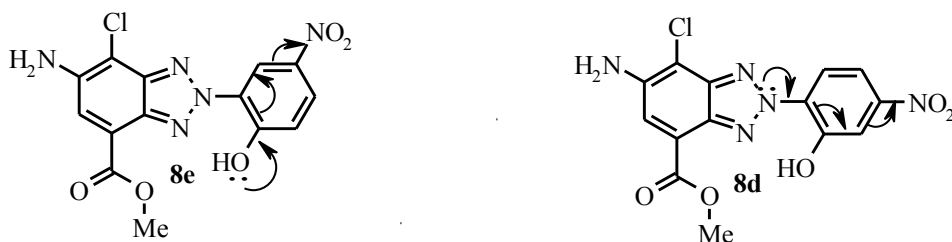


Изменения ЭСП 2-метоксисоединения **4a** в присутствии катионов d-металлов (Cu, Ni, Co) указывают на образование металлокомплексов (табл. 6), но спектральные эффекты в этих случаях не значительны по сравнению с изменениями ЭСП для 2-гидроксифенил-2*H*-бензотриазола **4b**. Тем не менее, расчеты на основе данных спектрофотометрического титрования метоксисоединения **4a** ацетатом меди в среде этанола показали, что lgK медного комплекса даже при замене гидрокси- на метоксигруппу имеет значение выше 7.

Необходимость карбоксигруппы в замещенных 2-гидроксифенил-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **4b** для образования прочных металлокомплексов подтверждается тем, что ее замена на сложноэфирную

группу приводит к понижению констант устойчивости соответствующих магниевых комплексов в среднем на 3 порядка (табл. 5).

Кислотность гидроксигруппы и сила семиполярной связи между атомами металла и «пиридинового» азота бензотриазола определяют прочность образующихся металлокомплексов. Наблюдать такую зависимость можно, например, сравнивая $\lg K$ магниевых комплексов метиловых эфиров 2-гидроксифенил-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **8b** (3.63 ± 0.06) и нитрозамещенных **8d** и **8e**. Наличие нитрогруппы в *n*-положении к гидроксигруппе (соединение **8e**) повышает значение $\lg K$ до 5.28 ± 0.07 , нитрогруппа в *m*-положении к бензотриазольному фрагменту (соединение **8d**) оказывает менее выраженный эффект, увеличивая значение $\lg K$ всего до 3.85 ± 0.04 .



Таким образом, наличие двух кислотных групп у замещенных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты и образование координационной связи с участием неподеленной пары электронов «пиридинового» азота гетероцикла способствует эффективному хелатированию двухвалентных катионов металлов с определенным собственным радиусом ($0.83 - 1.14 \text{ \AA}$). При большем размере катиона устойчивые комплексы не образуются.

Кроме того, с учетом значений коэффициентов устойчивости комплексов катионов M^{2+} с синтезированными лигандами, содержащими одновременно карбокси- и гидроксигруппы, представляется целесообразным протестировать их для экстракции предпочтительно катионов меди, никеля, кобальта. При этом регенерация лиганда может проводиться обработкой его комплекса водным раствором минеральной кислоты.

2.7. Спектрально-люминесцентные свойства производных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты.

Детальное изучение спектров люминесценции требует привлечения квантово-химических расчетов, анализа спектральных изменений в зависимости от природы растворителя, температуры, и является предметом физической химии.

Задачами данного раздела являются объяснение некоторых особенностей флуоресценции исследуемых соединений с учетом их строения на основании известных закономерностей и выбор лигандов, перспективных для анализа флуоресцентного отклика при комплексообразовании с катионами металлов.

Ранее сделан вывод об образовании комплексов, определены константы их устойчивости, но отклик ЭСП на взаимодействие лиганда и катиона металла недостаточен для тестирования лигандов, как потенциальных элементов оптических сенсоров. В этом случае спектры флуоресценции демонстрируют необходимую высокую чувствительность и возможность определения селективности при комплексообразовании.

Поглощение света молекулой люминофора, при котором она переходит в возбужденное состоянии S^* , характеризуется максимумом ДП в ЭСП. В состоянии S^* в результате изменения геометрии, внутренних превращений, например, переноса протона между гетероатомами, взаимодействия с растворителем и т.д. молекула теряет часть энергии и переходит на более низкий уровень $S^*_{1..}$. С этого уровня молекула, испуская квант света, флуоресцирует и переходит на колебательный уровень основного состояния.

Данный процесс иллюстрируется диаграммой Яблонского [4] (рис. 26), которая объясняет меньшую энергию испускаемого молекулой света по сравнению с поглощенным.

Экспериментальным результатом является величина Стоксова сдвига, которая определяется как $\Delta\lambda = \lambda_{\max}(\text{погл.}) - \lambda_{\max}(\text{флуор.})$.

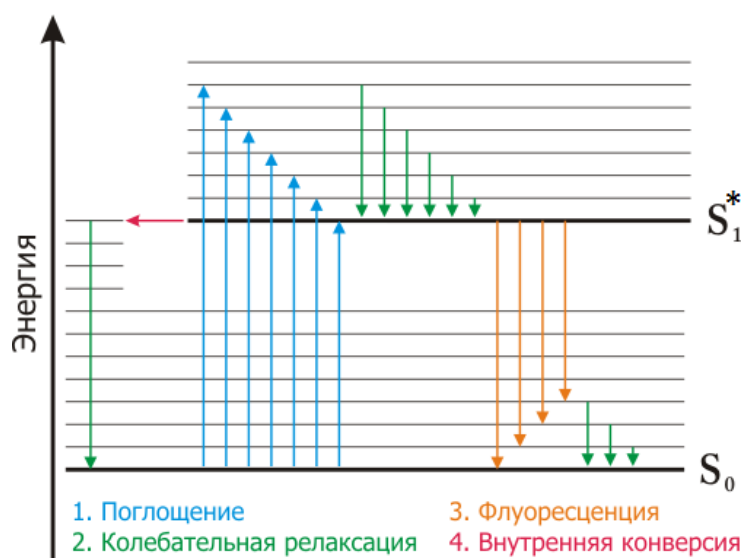


Рисунок 26. Схема электронно-колебательных уровней многоатомной молекулы и пути радиационных и безызлучательных переходов.

На характеристики флуоресценции влияет и присутствие в растворе так называемых «тушителей», к которым относятся катионы металлов с парамагнитными свойствами (медь, никель, марганец, кобальт), полярные растворители, некоторые тяжелые ионы и молекулы [110].

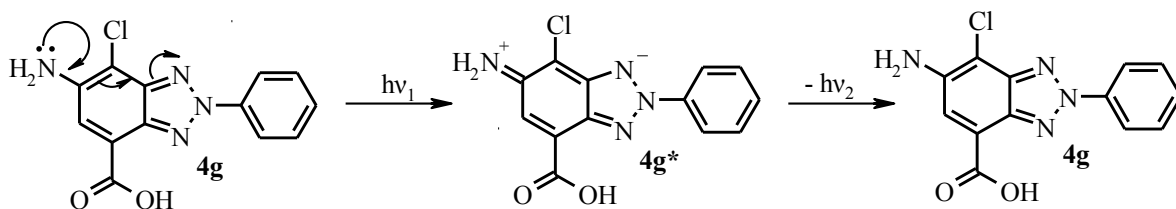
Последнее обстоятельство имеет большое значение для оптических сенсоров, когда флуоресценция фиксируется при очень низких концентрациях веществ, а показателями отклика являются изменение положения максимума флуоресценции и увеличение (разгорание) или уменьшение (тушение) ее интенсивности при действии аналита.

Целевыми объектами исследования являются производные 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола, но для интерпретации их спектрально-люминесцентных свойств целесообразно сначала рассмотреть спектральные особенности родственных соединений, не содержащих гидроксигруппу.

Известно, что 2-замещенные 2*H*-бензотриазола, поляризованные по длинной оси молекулы, обладают интенсивной флуоресценцией, в то время как 1-замещенные 1*H*-бензотриазола не флуоресцируют [4].

Описанная в работе [94] 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновая кислота **4g** имеет максимум флуоресценции при 460 нм, величину

Стоксова сдвига 76 нм и квантовый выход $\phi^{\text{fl}}=23\%$. Переход от кислоты **4g** к ее метиловому эфиру мало влияет на эти показатели (73 нм и 25%), а введение метоксигруппы в положение 2' фенильного остатка увеличивает Стоксов сдвиг до 98 нм при $\phi^{\text{fl}}=20\%$.



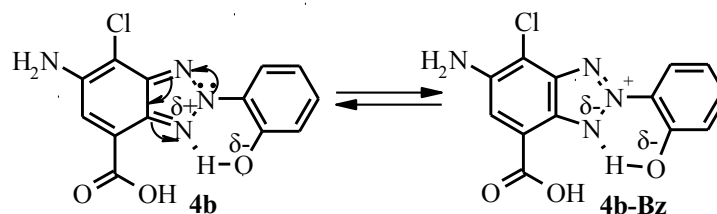
Ацилирование аминогруппы смещает максимум флуоресценции гипсофлорно, величины Стоксова сдвига для 6-ацетиламино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **6g** и ее метилового эфира **8g** составляют 65 нм и 68 нм при квантовом выходе 15% и 19% [94]. Введение метоксигруппы в положение 2' карбоновой кислоты (соединение **6a**) увеличивает Стоксов сдвиг до 122 нм при $\phi^{\text{fl}}=16\%$.

Таким образом, представленные соединения флуоресцируют с умеренной интенсивностью, а увеличение Стоксова сдвига для 2'-метоксизамещенных связано, по-видимому, с пространственными затруднениями в основном состоянии молекулы [4, 111].

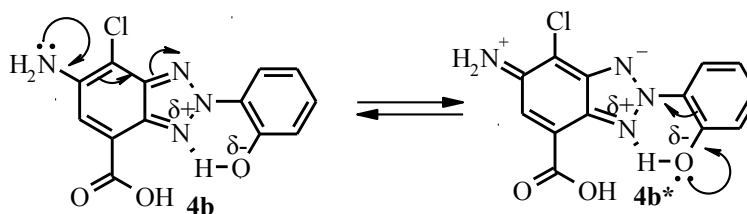
При введении гидроксигруппы в положении 2' молекулы **4g** (то есть при переходе к 6-амино-7-хлор-2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоте **4b**) наблюдается резкое снижение интенсивности флуоресценции ($\phi^{\text{fl}} = 4.5\%$), которое вызвано, по-видимому, наличием ВМВС, что подтверждается увеличением квантового выхода до $\phi^{\text{fl}} = 20\%$ у 2-метоксизамещенного **4a**.

Часто подобная ВМВС в ряду гетероароматических соединений приводит к росту интенсивности флуоресценции в связи со стабилизацией планарной структуры молекулы, но для 2*H*-бензотриазолов наблюдается обратная закономерность [4]. Объяснения этому явлению в литературе не дается и оно названо редким исключением. Однако можно предположить, что причиной

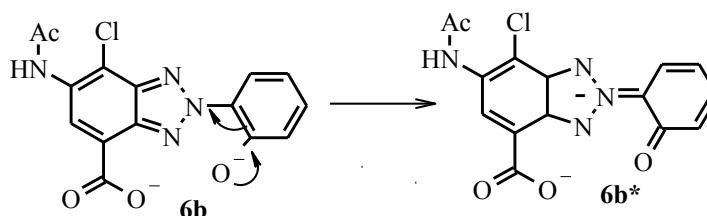
является изменение поляризации молекулы и увеличение вклада бензоидной формы, являющейся структурным аналогом не флуоресцирующего 1*H*-бензотриазола.



Также необходимо отметить, что гидроксигруппа, находясь в сопряжении триазольным циклом, конкурируя с аминогруппой, дестабилизирует возбужденное состояние $4b^*$ ПЗ^{Tr}_{NH₂}, что может увеличивать вероятность безызлучательного перехода в основное состояние **4b**.



Резкое уменьшение электронодонорности заместителя при ацилировании аминогруппы в соединениях ряда **4b** увеличивает, по-видимому, вклад не флуоресцирующей структуры и изменяет природу электронного перехода ДП, который имеет природу ПЗ^{Tr}_{OH}. В результате для 6-ацетиламино-7-хлор-2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **6b** по сравнению с соединением **4b** наблюдается гашение люминесценции ($\phi^f < 1\%$) и гипсофлорное смещению ($\Delta\lambda \approx 60$ нм) полосы испускания (рис. 27).



В ЭСП ионизированной формы соединения **6b** ДП находится при 388 нм (стр. 72), а величина Стоксова сдвига составляет 157 нм, что, по-видимому, обусловлено жесткой планарной структурой в возбужденном состоянии **6b*** [4].

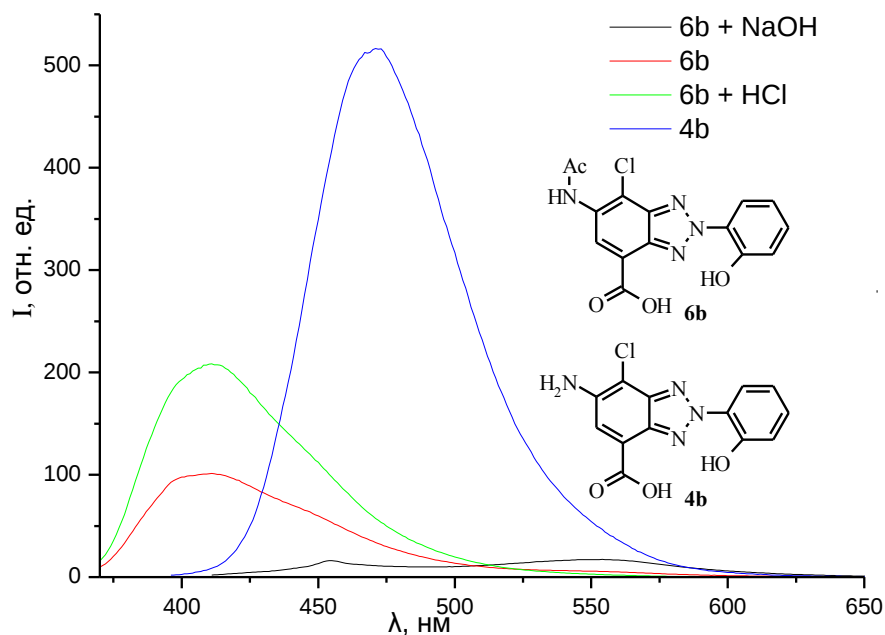
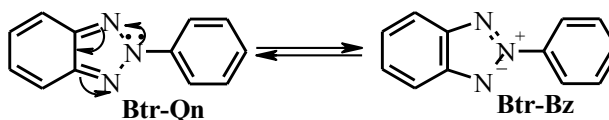


Рисунок 27. Спектры флуоресценции соединений **4b** и **6b** в этаноле.

В ряду замещенных 6-амино-7-хлор-2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты люминесцентные свойства зависят от природы и положения заместителя в 2-(2-гидроксифенильном) фрагменте.

Нитрогруппа гасит люминесценцию, что согласуется с правилом Липперта [102], согласно которому нитросоединения с максимумом ДП в ЭСП меньше 450 нм не флуоресцируют. Другие электроноакцепторы увеличивают интенсивность флуоресценции, а электронодоноры ее уменьшают (рис. 28), что согласуется с литературными данными [4].

Наиболее вероятной причиной такого влияния является изменение вкладов флуоресцирующей хиноидной **2H-Btr-Qn** и не флуоресцирующей бензоидной **1H-Btr-Bz** форм бензотриазола.



Из приведенных структур следует, что увеличение электронной плотности на атоме N(2) может стабилизировать форму **1H-Btr-Bz** и увеличивать ее вклад, что объясняет тушение люминесценции при наличии

аминогруппы в фенильном фрагменте (соединение **4k**, $\phi^{\text{fl}} = 0.55\%$). Сульфамидная группа (соединение **4l**, $\phi^{\text{fl}} = 7\%$) повышает интенсивность флуоресценции.

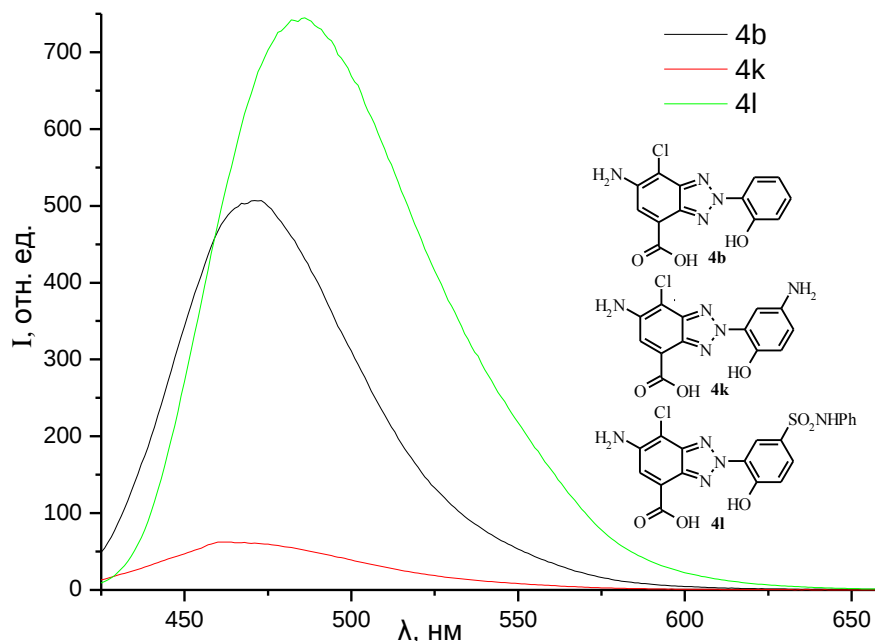


Рисунок 28. Спектры флуоресценции соединений **4b**, **4k** и **4l** в этаноле.

Данные флуоресценции изомерных аминосоединений **4j**, **k** требуют отдельного анализа. ЭСП этих соединений (стр. 80) практически совпадают и ДП в спектрах состоит из полос переноса $\text{PZ}_{\text{NH}_2}^{\text{Tr}}$, $\text{PZ}_{\text{OH}}^{\text{Tr}}$. При этом флуоресцентные характеристики изомеров **4j**, **k** существенно различаются.

6-Амино-7-хлор-2-(5-амино-2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (**4k**) характеризуется Стоксовым сдвигом 62 нм - минимальным в ряду исследуемых соединений. Ее изомер **4j**, напротив, имеет максимальное значение сдвига - 122 нм. Это согласуется с данными Красовицкого [4], который указывает на батофлорный сдвиг максимума испускания при введении ЭД-заместителя в положение 4' 2-фенил-2H-бензотриазола.

Было показано, что аминогруппа в положении 4 фенильного остатка увеличивает вклад возбужденного состояния **4j*** и способствует его

стабилизации (стр. 81). Жесткая планарная структура возбужденного состояния **4j*** вызывает увеличение Стоксова сдвига (рис. 29), как и в случае ионизированного соединения **6b** (стр. 94).

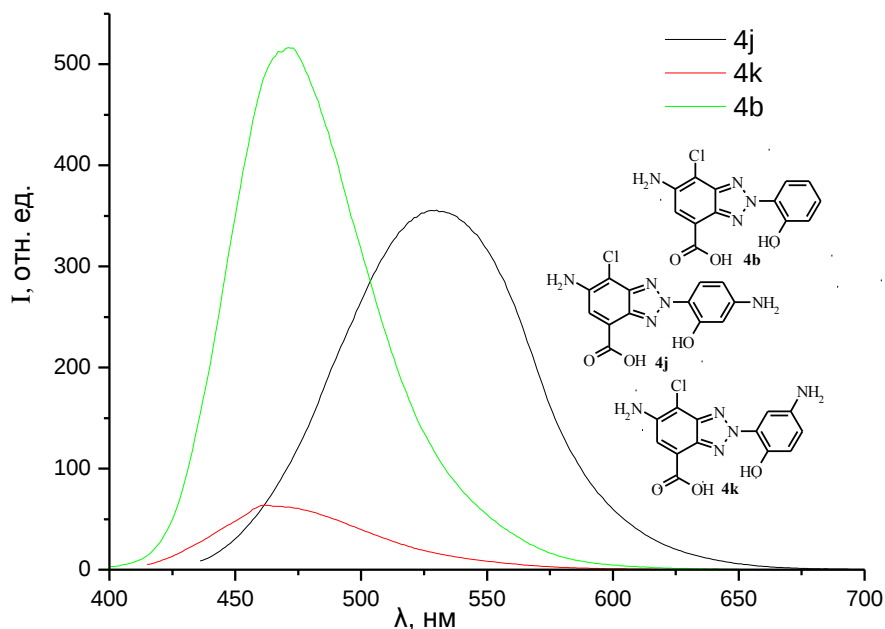
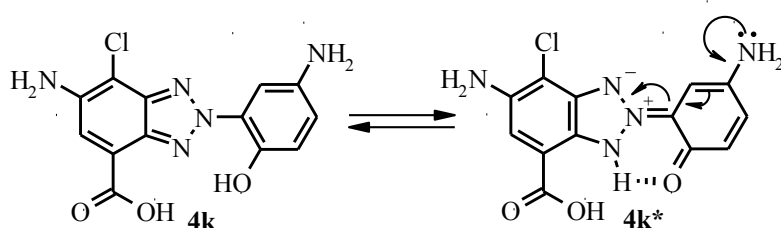


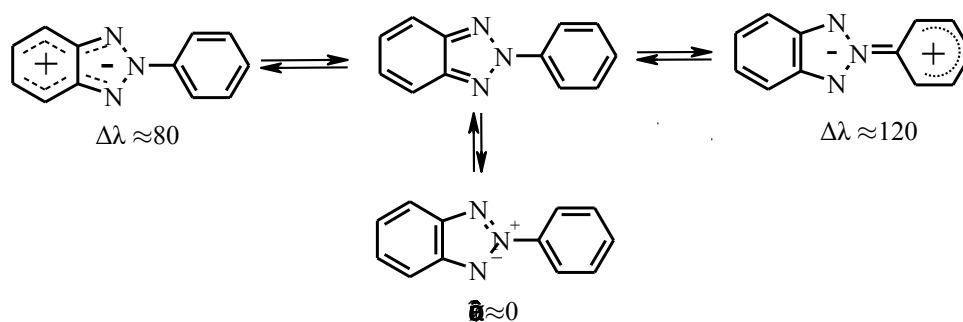
Рисунок 29. Спектры флуоресценции соединений **4b**, **4k** и **4j** в этаноле.

Аминогруппа, находящаяся в *n*-положении к гидроксилу (соединение **4k**), понижает энергию $\text{ПЗ}^{\text{Tr}}_{\text{ОН}}$. При этом уменьшается интенсивность поглощения, соответствующая этому переходу, из-за понижения кислотности ОН-группы и сильного ослабления ВМВС (стр. 73). В отличие от изомера **4j** возбужденное состояние соединения **4k** дестабилизировано за счет мезомерного эффекта NH_2 -группы и повышения электронной плотности на атоме N(2). Это препятствует увеличению вклада возбужденного состояния с жесткой и планарной структурой **4k*** и определяет особенности спектра люминесценции молекулы **4k** (рис. 29).



Квантовый выход 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **5b** ($\phi^{\text{fl}} = 16\%$) в 4 раза превышает аналогичный показатель соединения **4b**, то есть атом хлора в положении 7 бензотриазола оказывает тушащее действие на флуоресценцию.

Таким образом, спектрально-люминесцентные свойства исследуемых замещенных 2-фенил-2*H*-бензотриазола главным образом определяются направлением поляризации молекулы и ее величиной. При этом поляризация по длинной оси вызывает флуоресценцию, а вклад структуры с поляризацией по короткой оси приводит к ее тушению.



Изменения спектров флуоресценции при комплексообразовании зависят от строения лиганда и выбора катиона. Для установления закономерностей, связанных со строением лиганда, были выполнены исследования с катионом Mg^{2+} , который не обладает парамагнитными свойствами.

На основании анализа данных ЭСП замещенных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты показано, что ДП в основном является полосой $\text{PZ}_{\text{NH}_2}^{\text{Tr}}$, а вторая полоса соответствует электронному переходу $\text{PZ}_{\text{O}}^{\text{Tr}}$ (стр. 75–77). Комплексы в отличие от лигандов имеют жесткую структуру с вкладом ионной составляющей в связь «металл-кислород», что улучшает условия для переноса заряда $\text{PZ}_{\text{O}}^{\text{Tr}}$ и значительно увеличивает вклад возбужденного состояния **4bMg***. В комплексе по сравнению с лигандом наблюдается значительный батофлорный сдвиг полосы испускания ($\Delta\lambda \approx 70$ нм) и увеличение Стоксова сдвига до 126 нм (рис. 30).

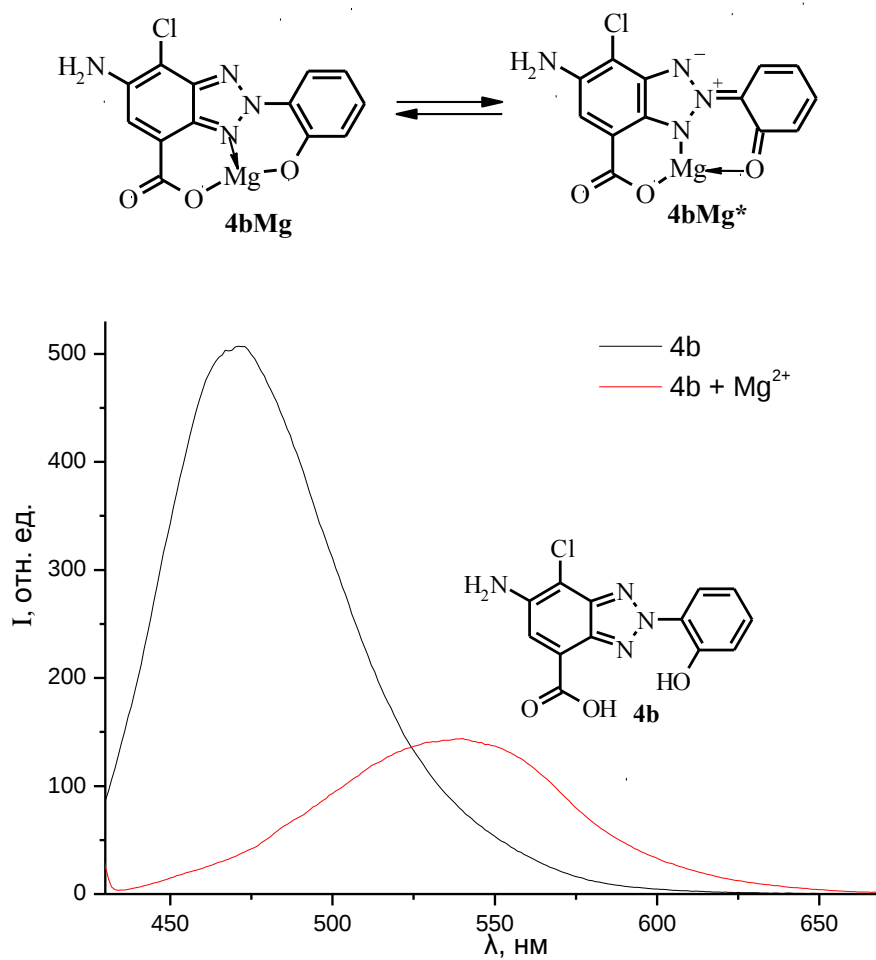


Рисунок 30. Спектры флуоресценции соединения **4b** и его комплекса с Mg^{2+} в этаноле.

В случае соединения **6b** взаимодействие с Mg^{2+} , аналогично ионизации в присутствии NaOH, приводит к смещению максимума испускания до 554 нм. Однако благодаря жесткой структуре комплекса интенсивность флуоресценции увеличивается в 5 раз (рис. 31).

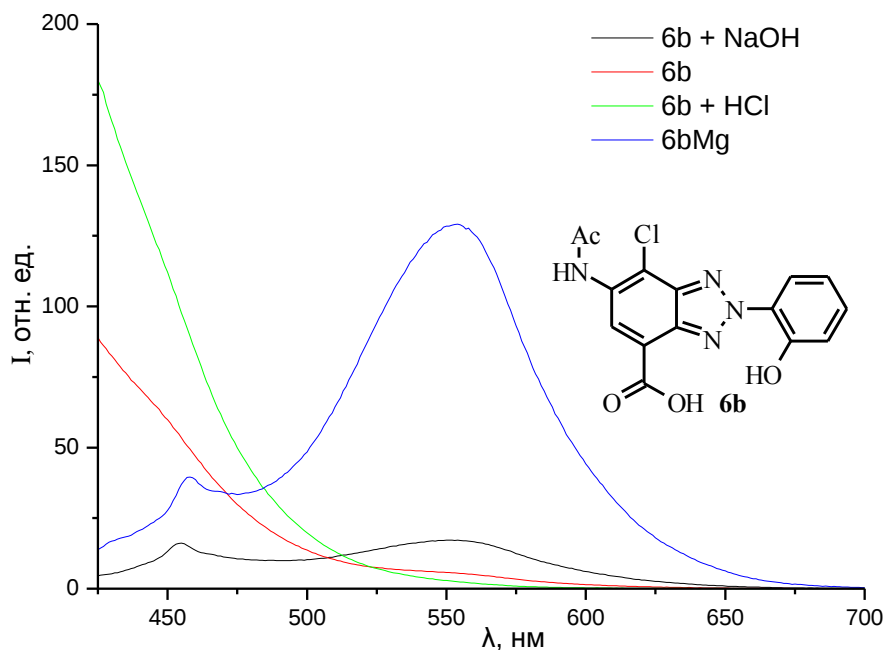


Рисунок 31. Спектры флуоресценции соединения **6b** и его комплекса с Mg^{2+} в этаноле.

Наличие электроноакцепторной сульфамидной группы в положении 5' увеличивает квантовый выход лигандов **4l** и **6o** и их магниевых комплексов по сравнению с гидроксифенил-2*H*-бензотриазолами **4b** и **6b**, что соответствует описанным выше закономерностям (стр. 95).

С другой стороны, находясь в сопряжении с гидроксигруппой, ЭА заместитель конкурирует с триазольным циклом, что затрудняет электронный переход $\text{PZ}_{\text{O}}^{\text{Tr}}$. Для комплекса **4lMg** это приводит к снижению вклада структуры с переносом заряда $\text{PZ}_{\text{O}}^{\text{Tr}}$. В связи с этим не происходит батофлорного сдвига в спектре соединения **4l** при добавлении соли Mg^{2+} ($\lambda_{\text{max}} = 487 \text{ nm}$), как это наблюдалось для соединения **4b** (табл. 7).

Устранение конкурирующего электронного перехода $\text{PZ}_{\text{NH}_2}^{\text{Tr}}$ в результате ацилирования аминогруппы (соединение **6o**) сдвигает максимум полосы испускания соответствующего комплекса **6oMg** батофлорно до 518 нм, однако этот максимум смещен гипсофлорно по сравнению с комплексом **6bMg**, не содержащим 5'-ЭА заместителя (рис. 32).

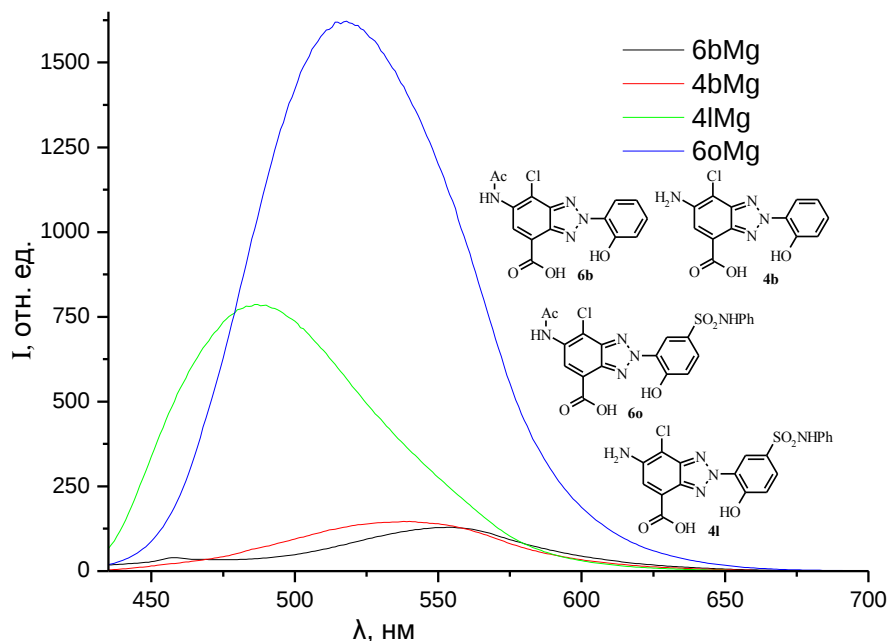
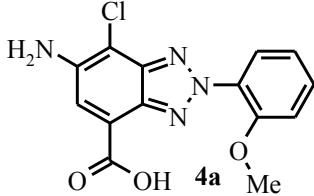
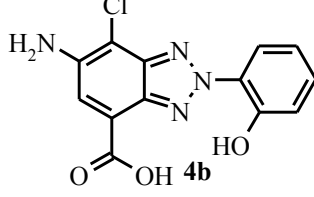
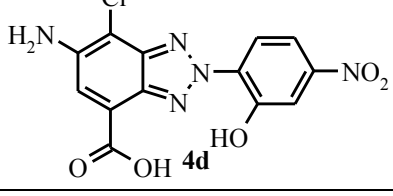
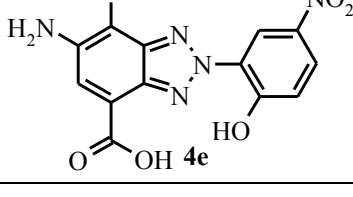
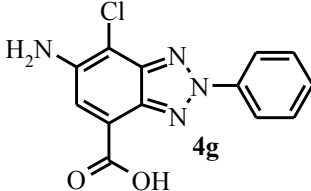
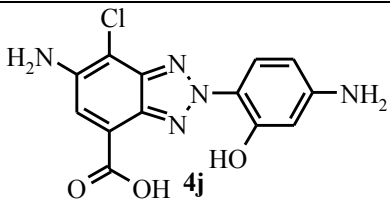
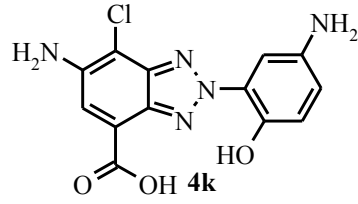
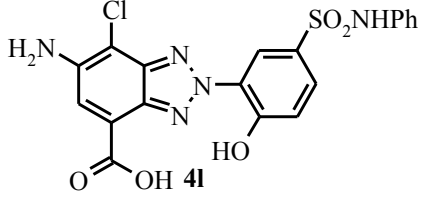
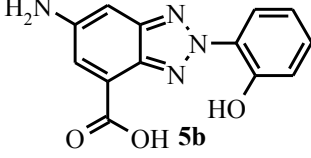
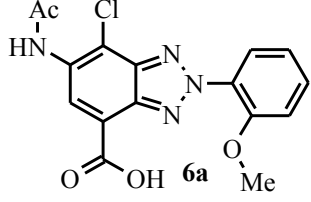
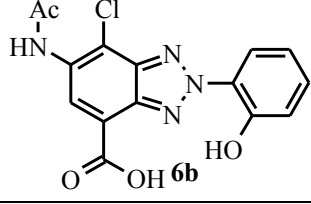
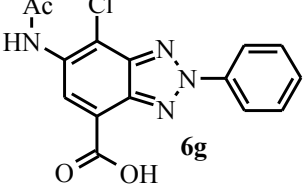
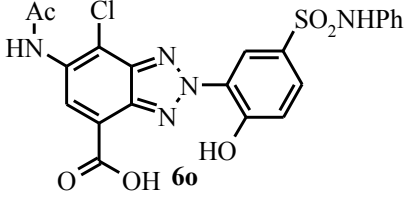
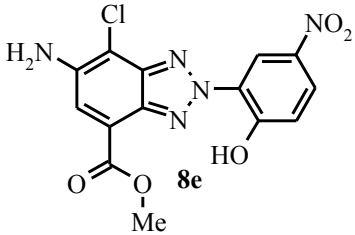
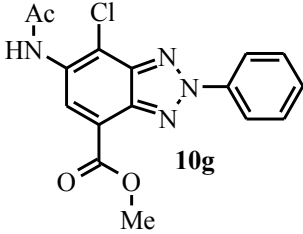


Рисунок 32. Спектры флуоресценции соединений **4b**, **4l** и их ацелированных аналогов **6b** и **6o** в этаноле.

Таблица 7. Спектрально-люминесцентные свойства 6-амино-2-фенил-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4g**) и ее производных.

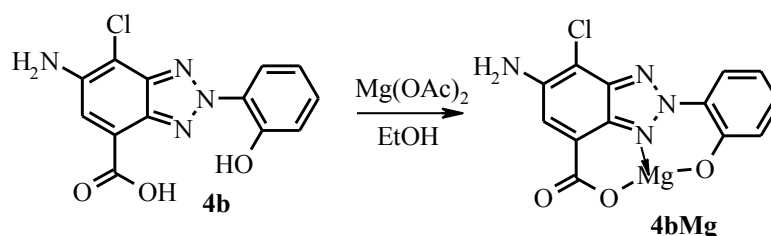
Соединение	$\lambda_{\max}(\text{погл.}), \text{нм}$	$\lambda_{\max}(\text{исп.}), \text{нм}$	$\Delta\lambda, \text{нм}$	$\phi^{\text{fl}}, \%$
 4a	366	464	98	20.00
 4b	395	471	76	4.50
	414 (Mg^{2+} -комплекс)	540	126	1.50
 4d	424	513	89	0.08
 4e	400	473	73	0.20

 4g	384	460	76	23.00
 4j	408	530	122	3.55
 4k	408	470	62	0.55
 4l	398	486	88	7.00
	407(Mg ²⁺ -комплекс)	487	80	7.80
 5b	390	483	93	16.00
 6a	308	430	122	16.00
 6b	354 (ОН-форма при доб. HCl)	411	57	0.40
	388 (O ⁻ -форма при доб. NaOH)	554	166	0.25
	406 (Mg ²⁺ -комплекс)	554	148	1.30
 6g	330	393	63	15.00
 6o	351(ОН-форма при доб. HCl)	415	64	0.61
	385(O ⁻ -форма, самоионизация в среде EtOH)	519	134	8.80
	398 (Mg ²⁺ -комплекс)	518	120	14.50

 8e	404	479	75	0.30
 10g	328	396	68	19.00

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

6-Амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновая кислота **4b** и ее замещенные содержат две группы, способные к валентному связыванию с двухвалентными катионами металлов. При этом образуются комплексы 1:1, что приводит к характерным изменениям в электронных спектрах поглощения и испускания.



Чувствительность флуоресцентного метода тестирования сенсорных свойств, позволяющего работать с концентрациями 10^{-6} моль/л и менее, значительно выше, чем метода, основанного на изменении характеристик ЭСП (рабочие концентрации 10^{-4} моль/л).

Если при комплексообразовании происходит значительное изменение λ_{max} флуоресценции по сравнению с лигандом, в качестве отклика принято

использовать величины $R=I(\lambda_1)/I(\lambda_2)$ [112], где λ_1 и λ_2 , соответственно, выбирают близко к λ_{max} флуоресценции комплекса и λ_{max} флуоресценции лиганда.

В отличие от 2-гидроксифенил-2H-бензотриазола **4b**, интенсивность флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=415$ нм) 6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4f**) при комплексообразовании с Mg^{2+} не снижается (рис. 33), что позволило выбрать лиганд **4f** для исследования сенсорных свойств.

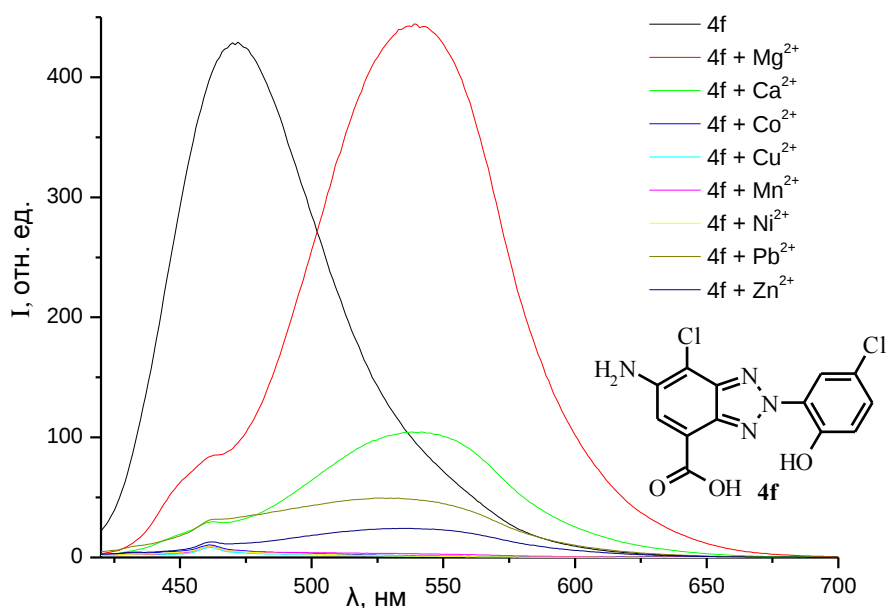


Рисунок 33. Спектры флуоресценции лиганда **4f** и его металлокомплексов в этаноле ($\lambda_{\text{возб}} = 415$ нм). $n(L):n(M(\text{OAc})_2) = 1:5$.

Полученные данные показывают, что все катионы кроме Mg^{2+} в значительной степени уменьшают интенсивность флуоресценции **4f**, при этом наиболее сильное тушение происходит при взаимодействии лиганда с Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} , что связано с их парамагнитной природой (рис. 33).

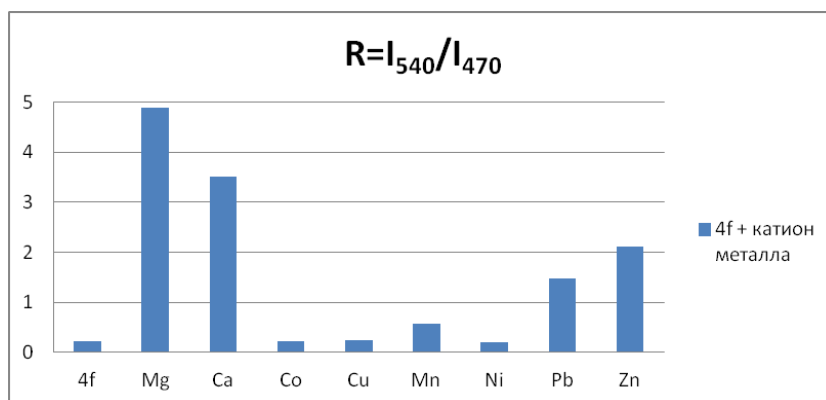


Рисунок 34. Диаграмма изменения показателя **R** при добавлении к раствору соединения **4f** в этаноле ацетатов металлов (II).

Наиболее выраженные изменения показателя **R** наблюдаются при добавлении к лиганду **4f** ацетатов магния и кальция (рис. 34).

Для оценки селективности соединения **4f** в отношении определенного катиона (M_1^{2+}) было исследовано влияние на величину **R** добавления к смеси **4f** + M_1^{2+} катиона (M_2^{2+}) [113] (рис. 35), при условии $n(M_1^{2+}) = n(M_2^{2+})$, где n – мольное количество катиона.

Результаты флуоресцентного отклика представлены в виде диаграмм.

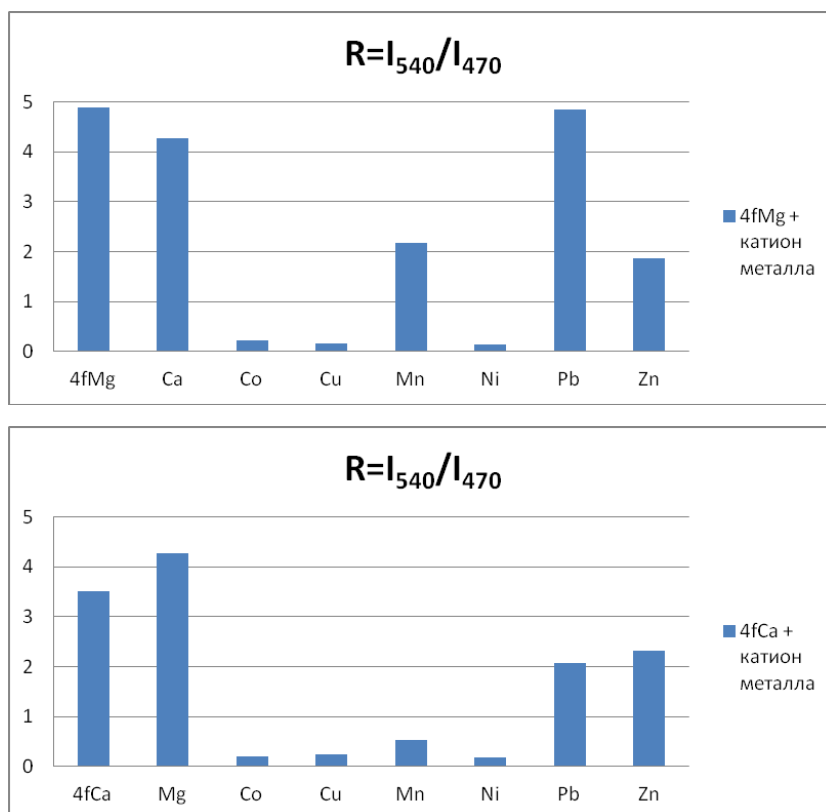


Рисунок 35. Диаграммы изменения показателя **R** при добавлении к раствору смеси $Mg(AsO)_2$ или $Ca(AsO)_2$ и соединения **4f** в этаноле ацетатов металлов (II).

Судя по изменениям **R**, комплексы бензотриазола **4f** с кальцием и магнием не являются самыми устойчивыми и выраженная селективность комплексообразования в отношении Ca^{2+} или Mg^{2+} отсутствует. Однако, следует отметить возможность решения конкретной задачи качественного и количественного определения катионов магния в присутствии катионов свинца.

При замене 2'-гидроксигруппы на метоксигруппу (соединение **4a**) комплексообразование практически не приводит к смещению максимума флуоресценции ($\lambda_{\text{max}} = 463$ нм, $\Delta\lambda_{\text{max}} \leq 8$ нм), а только изменяет его интенсивность (рис. 36).

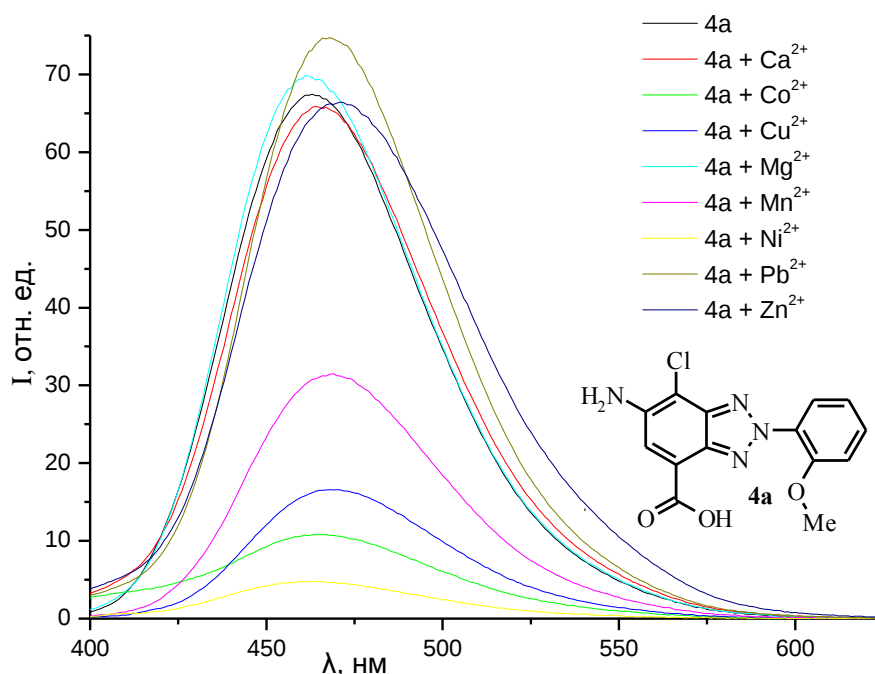


Рисунок 36. Спектры флуоресценции соединения **4a** и его металлокомплексов в этаноле ($\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм). $n(\text{L}):n(\text{M}(\text{OAc})_2) = 1:5$.

Полученные данные свидетельствуют, что катионы с парамагнитными свойствами, образующие прочную донорно-акцепторную связь, приводят к явному тушению флуоресценции. Максимальное уменьшение квантового выхода для соединения **4a** наблюдается в присутствии Ni^{2+} (с 20.0% до 1.5%).

Максимум флуоресценции N-ацилированного соединения **6o** также практически не смещается при комплексообразовании ($\lambda_{\text{max}} = 516$ нм, $\Delta\lambda_{\text{max}} \leq 13$

нм) (рис. 37). Однако в зависимости от катиона происходит не только тушение, но и значительное разгорание флуоресценции. Так в присутствии катиона магния ее интенсивность увеличивается в 5,5 раз.

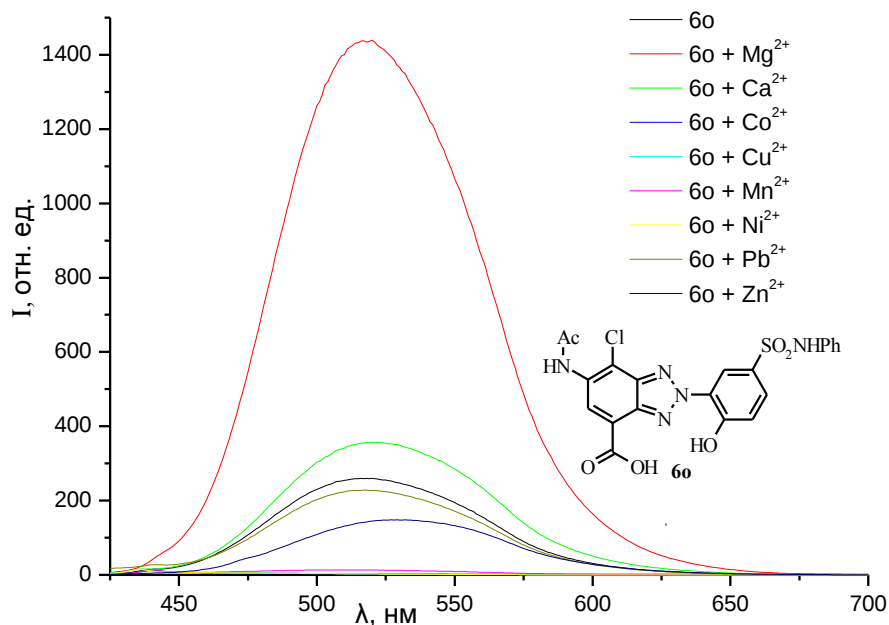


Рисунок 37. Спектры флуоресценции соединения **6o** и его металлокомплексов в этаноле ($\lambda_{\text{возб}}=400$ нм). $n(L):n(M(\text{OAc})_2) = 1:5$.

В подобных случаях сигналом флуоресцентного отклика при исследовании сенсорных свойств лиганда служит изменение интенсивности флуоресценции при длине волны, приблизительно равной λ_{max} флуоресценции лиганда [112] (рис. 38).

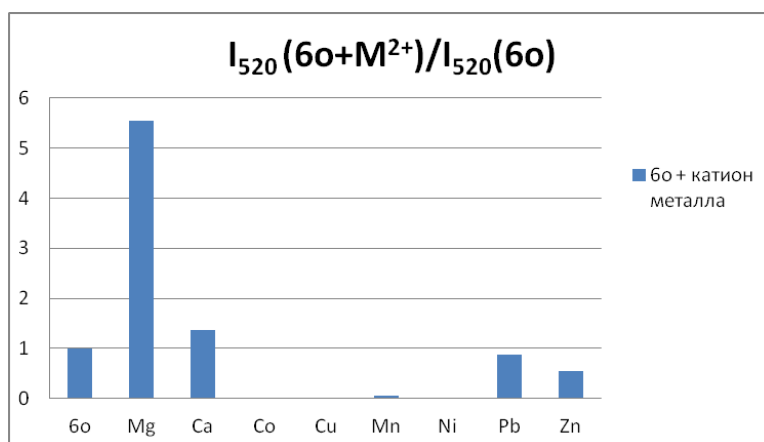


Рисунок 38. Диаграмма изменения интенсивности флуоресценции соединения **6o** при добавлении к его раствору в этаноле ацетатов металлов.

Изменения отклика в присутствии дополнительного катиона в эквимольном с Mg^{2+} количестве представлены ниже:

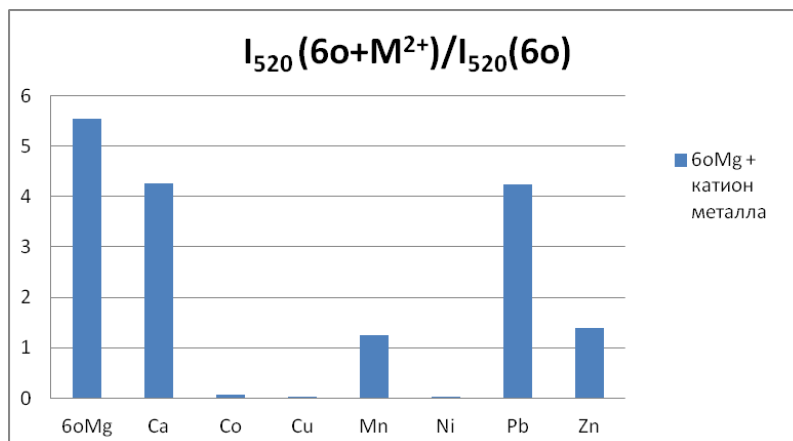


Рисунок 39. Диаграмма изменения интенсивности флуоресценции при добавлении к раствору смеси $\text{Mg}(\text{AcO})_2$ и соединения **6o** в этаноле ацетатов металлов (II).

Полученные данные показывают, что соединение **6o** не демонстрирует высокую селективность в отношении Mg^{2+} , однако позволяет определять его в присутствии катионов Ca^{2+} или Pb^{2+} , имеющих достаточно большой собственный радиус.

Интересные результаты были получены при изучении эфира 6-амино-2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **8e**. Как все представленные нитрозамещенные 2-фенил-2H-бензотриазола, это соединение практически не флуоресцирует в этаноле, однако в присутствии Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} происходит существенное разгорание флуоресценции (рис. 40).

ДП в ЭСП комплексов нитросоединения **8e** достигает области 500 нм, что, по-видимому, является достаточным условием для разгорания флуоресценции в том случае, когда нитрогруппа не сопряжена с бензотриазольным фрагментом. Несомненно, что в комплексообразовании лиганда **8e** участвует гидроксигруппа, а из двух вариантов координации металла возможно реализуется донорно-акцепторное взаимодействие с атомом хлора, который уменьшает квантовый выход свободного лиганда (стр. 89, 98). Следует отметить, что для 6-амино-2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4e**) и ее изомера **4d**, у которых в

комплексобразовании участвуют карбокси- и гидроксигруппы, разгорания флуоресценции в присутствии катионов металлов не наблюдается.

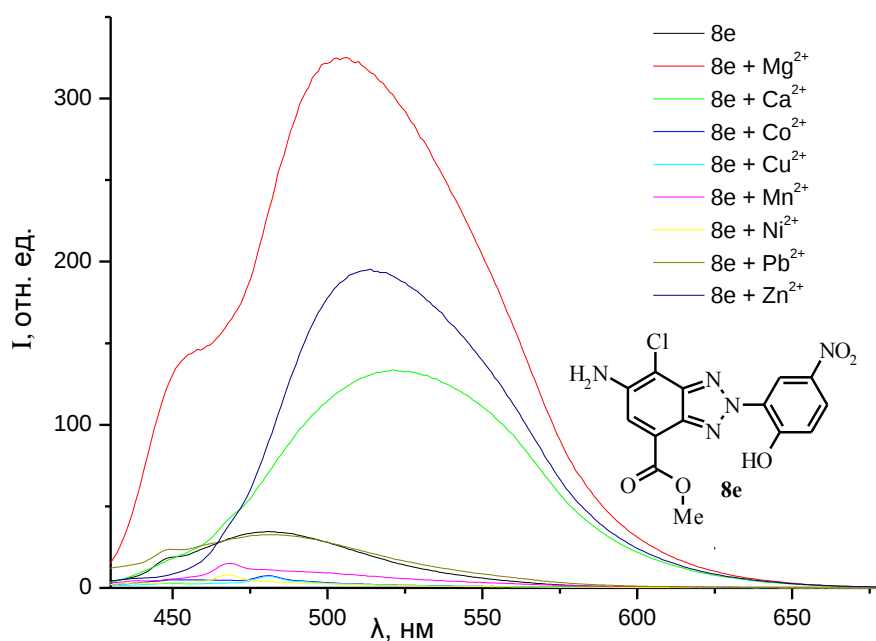


Рисунок 40. Спектры флуоресценции соединения **8e** и его металлокомплексов в этаноле ($\lambda_{\text{возб}}=410$ нм). $n(L):n(M(\text{OAc})_2) = 1:5$.

В качестве сигнала отклика для оценки сенсорных свойств нитросоединения **8e** мы использовали относительное изменение интенсивности флуоресценции при 505 нм (рис. 41).

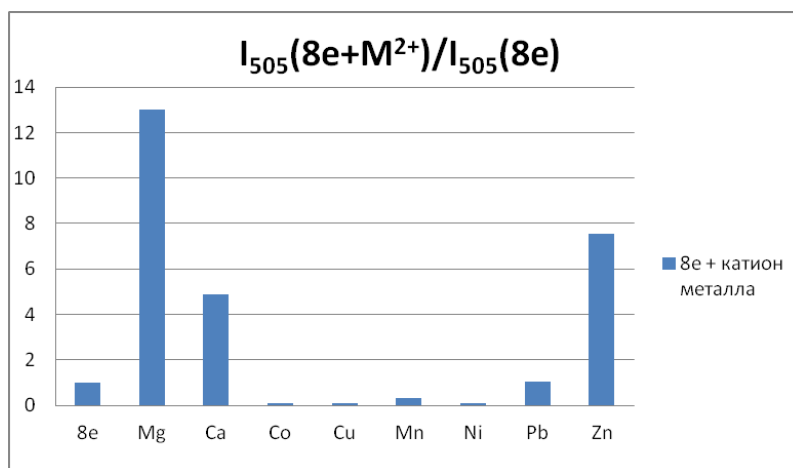


Рисунок 41. Диаграмма изменения интенсивности флуоресценции соединения **8e** при добавлении к его раствору в этаноле ацетатов металлов.

Существенное разгорание флуоресценции для содинения **8e** происходит в присутствии солей Mg^{2+} и Zn^{2+} , поэтому была оценена селективность отклика в отношении указанных катионов при добавлении к комплексу соли другого металла (рис. 42).

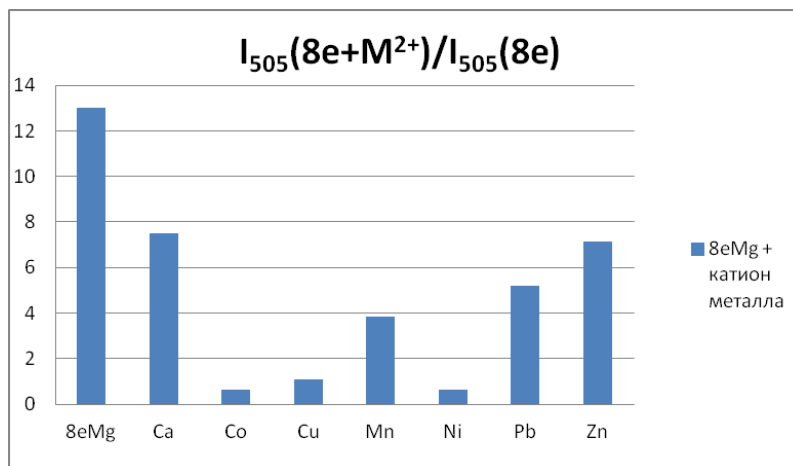


Рисунок 42. Диаграмма изменения интенсивности флуоресценции при добавлении к раствору смеси $\text{Mg}(\text{AcO})_2$ и соединения **8e** в этаноле ацетатов металлов (II).

Для комплекса **8eMg** в присутствии другого катиона происходит уменьшение интенсивности отклика, что свидетельствует о замене Mg^{2+} в комплексе, и не позволяет определять его в смеси с этим катионом.

Результаты исследования с комплексом **8eZn** приведены ниже:

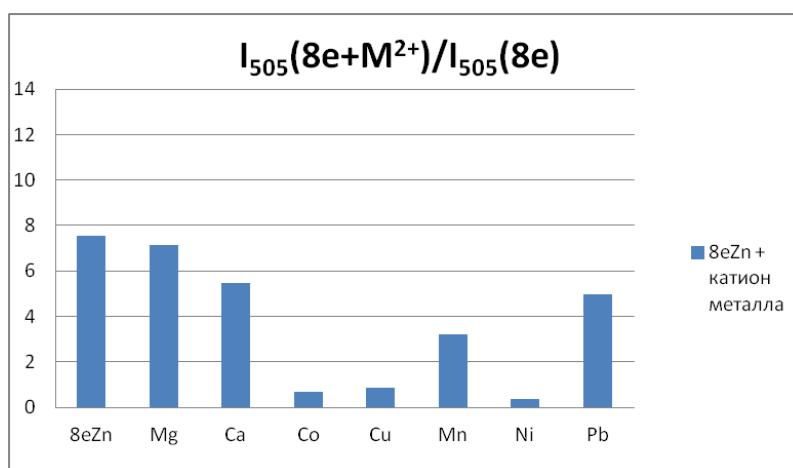


Рисунок 43. Диаграмма изменения интенсивности флуоресценции при добавлении к раствору смеси $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ и соединения **8e** в этаноле ацетатов металлов (II).

Представленные данные указывают на возможность определения катионов цинка в присутствии солей щелочноземельных металлов и свинца.

В целом исследованные производные 6-амино-2-фенил-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты не обладают ярко выраженными сенсорными свойствами в связи с недостаточной селективностью.

Присутствие катионов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) приводит к однотипному тушению люминесценции, что позволяет рассматривать лиганды ряда 2*H*-бензотриазола как чувствительные элементы для решения экологических задач, то есть определения этих катионов в растворах при низких концентрациях.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения температуры плавления полученных веществ проводили на приборе Mel-Temp.

Контроль за ходом реакции, индивидуальностью получаемых соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинах Sorbfil (силикагель СТХ-1А, УФ-254) с использованием смеси MeOH : EtOAc = 1 : 2.5 в качестве элюэнта.

Инфракрасные спектры регистрировали на инфракрасном спектрофотометре с Фурье-преобразованием IRAffinity-1 (Shimadzu) в вазелиновом масле.

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu) в этаноле. Константы устойчивости образующихся комплексов определялись с помощью метода спектрофотометрического титрования [114]. К раствору соответствующего лиганда в этаноле с известной концентрацией небольшими порциями (10–100 мкл) прибавляли раствор соли металла в том же растворителе (также с известной концентрацией). После каждой добавки записывали ЭСП. Полученный набор данных использовали для расчета констант устойчивости комплексов при помощи программы SPECFIT 32 Version 3.0.37.

Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре RF-5301pc (Shimadzu) в этаноле. Квантовые выходы флуоресценции определяли в этанольных растворах при температуре $20 \pm 1^\circ \text{C}$. В качестве стандарта использовался кумарин 481 в ацетонитриле ($\varphi^{\text{fl}} = 0.08$) [115]. Квантовые выходы флуоресценции рассчитывали по формуле [116]:

$$\varphi_i^{\text{fl}} = \varphi_0^{\text{fl}} \cdot \frac{S_i \cdot (1 - 10^{-A_0}) \cdot n_i^2}{S_0 \cdot (1 - 10^{-A_i}) \cdot n_0^2}$$

где φ_i^{fl} и φ_0^{fl} – квантовые выходы флуоресценции анализируемого раствора и стандарта соответственно, A_i и A_0 – оптическая плотность анализируемого раствора и стандарта соответственно, S_i и S_0 – площади под кривыми спектров флуоресценции анализируемого раствора и стандарта соответственно, n_i и n_0 –

показатели преломления растворителей исследуемого вещества и стандартного соединения ($n_i = 1.359$ (этанол), $n_0 = 1.342$ (ацетонитрил),).

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе «Bruker AM-300», рабочая частота 300 МГц, в растворе $\text{DMSO-}d_6$, в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС.

Спектры LC/MS получены на спектрометре Surveyor MSQ, жидкостную хроматографию проводили на колонке «Phenomenex Onyx Monolithic C18» 25*4.6 мм, в качестве подвижной фазы применяли элюент (0.1% раствор муравьиной кислоты – ацетонитрил), скорость выхода из колонки – 1.5 мл/мин, метод ионизации - APCI.

Рентгеноструктурный анализ производился на дифрактометре Bruker SMART-APEX-II.

Масс-спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II методом электрораспылительной ионизации (ESI) [117]. Измерения выполнены на положительных (напряжение на капилляре – 4500 V) ионах. Диапазон сканирования масс - m/z 50 - 3000 Д, калибровка - внешняя или внутренняя (Electrospray Calibrant Solution, Fluka). Использовался шприцевой ввод вещества для растворов в метаноле, скорость потока — 3 мкл/мин. Газ-распылитель - азот (4 л/мин), температура интерфейса — 180°C.

Элементный анализ выполнен на приборе Vario Micro Cube Elementar CHNS, $T_{\text{сжж}} = 1150^\circ\text{C}$, $T_{\text{восст}} = 850^\circ\text{C}$, режим Graphite 120 sec.

3,5–диамино–4–хлорбензойная кислота (1).

К раствору 29.10 г (120 ммоль) изобутилового эфира 3,5–диамино–4–хлорбензойной кислоты в 100 мл этанола, нагретому до кипения, прибавляют по каплям раствор 13.44 г (336 ммоль) NaOH в 90 мл воды. Полученную смесь выдерживают 1 ч, затем охлаждают и подкисляют конц. HCl до $pH=7$. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 50 °C. Получают продукт с выходом 91%. Т. пл. > 300 °C. ИК спектр: ν , cm^{-1} : 3300,

3375 (NH₂); 1695 (C=O). Спектр ЯМР ¹H: δ, м. д., (J, Гц): 6.67 (2H, с, H-2, H-6); 4.42 (4H, уш. с, 3-NH₂, 5-NH₂).

3,5-Диамино-2-(2-гидроксифенилазо)-4-хлорбензойная кислота (3b).

Раствор 4.47 г (29 ммоль) *o*-аминофенола (**2b**) в 83.0 мл воды и 7.3 мл конц. HCl диазотируют раствором 2.07 г (30 ммоль) NaNO₂ в 5.0 мл воды в течение 1.25 ч при температуре не выше 10°C, конец реакции определяют с помощью йодкрахмальной бумаги. Полученный раствор соли диазония прибавляют в течение 15 минут к раствору 5.41 г (29 ммоль) 3,5-диамино-4-хлорбензойной кислоты (**1**) в 200 мл EtOH и 155 мл H₂O, после чего прибавляют концентрированный раствор NaOAc до pH 6. Реакционную смесь перемешивают 3.5 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 50 °C. Получают твердое вещество красного цвета с выходом 85%. Т. пл. 215-217 °C (с разл.). ИК спектр: ν, см⁻¹: 3425, 3350 (NH₂), 1705 (C=O). ЭСП: λ_{max}, нм (ε): 454 (18150). Спектр ЯМР ¹H: δ, м. д., (J, Гц): 6.67 (1H, с, H-5); 6.91–6.96 (2H, м, H-3',5'); 7.20 (1H, д. т, ³J = 7.3, ⁴J = 1.5, H-4'); 7.58 (1H, д. д, ³J = 7.3, ⁴J = 1.5, H-6'); 8.05 (2H, уш. с, 5-NH₂); 11.00 (1H, уш. с, OH). Элементный анализ: C₁₃H₁₁ClN₄O₃. Найдено, %: C 51.07; H 3.59; N 18.36 Вычислено, %: C 50.91; H 3.62; N 18.27.

3,5-Диамино-2-(2-метоксифенилазо)-4-хлорбензойная кислота (3a).

Получают по аналогичной методике из аминсоединения **2a**. Выход 87%. Т. пл. 234-236 °C. ИК спектр: ν, см⁻¹: 3460, 3335, 3200 (NH₂), 1695 (C=O). ЭСП: λ_{max}, нм (ε): 470 (20950). Спектр ЯМР ¹H: δ, м. д., (J, Гц): 3.92 (3H, с, OCH₃); 6.45 (2H, с, 3-NH₂); 6.54 (1H, с, H-5); 7.01 (1H, д. т, ³J = 7.3, ⁴J = 1.5, H-5'); 7.19 (1H, д. д, ³J = 7.3, ⁴J = 1.5, H-3'); 7.34 (1H, д. т, ³J = 7.3, ⁴J = 1.5, H-4'); 7.45 (1H, д. д, ³J = 7.3, ⁴J = 1.5, H-6'); 8.20 (2H, уш. с, 5-NH₂). Элементный анализ: C₁₄H₁₃ClN₄O₃. Найдено, %: C 52.25; H 4.13; N 17.35 Вычислено, %: C 52.43; H 4.09; N 17.47.

3,5-Диамино-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилазо)-4-хлорбензойная кислота (3d).

Получают по аналогичной методике из *o*-аминофенола **2f**. Выход 94%. Т. пл. 250–253 °С (с разл.). ИК спектр: ν , см⁻¹: 3530 (ОН), 3455, 3345, 3230 (NH₂), 1695 (C=O), 1505, 1350 (NO₂). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 505 (31080). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 6.66 (1H, с, H-5); 6.75 (2H, с, 3-NH₂); 7.67 (1H, д. д, ³J = 8.2, ⁴J = 1.5, H-5'); 7.74–7.77 (2H, м, H-3',6'); 8.41 (2H, уш. с, 5-NH₂); 11.80 (1H, уш. с, ОН). Элементный анализ: C₁₃H₁₀ClN₅O₅. Найдено, %: С 44.31; Н 2.83; N 20.13. Вычислено, %: С 44.40; Н 2.87; N 19.91.

3,5-Диамино-2-(2-гидрокси-5-нитрофенилазо)-4-хлорбензойная кислота (3e).

Получают по аналогичной методике из *o*-аминофенола **2e**. Выход 93%. Т. пл. 218–220 °С (с разл.). ИК спектр: ν , см⁻¹: 3485, 3455, 3390 (NH₂), 1730 (C=O), 1505, 1335 (NO₂). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 467 (23290). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 6.61–6.65 (3H, м, H-5, 3-NH₂); 7.12 (1H, д, J = 8.8, H-3'); 8.06 (1H, д. д, ³J = 8.8, ⁴J = 2.2, H-4'); 8.22 (2H, уш. с, 5-NH₂); 8.42 (1H, д, J = 2.2, H-6'); 12.00 (2H, уш. с, ОН, COOH). Элементный анализ: C₁₃H₁₀ClN₅O₅. Найдено, %: С 44.64; Н 2.91; N 19.79. Вычислено, %: С 44.40; Н 2.87; N 19.91.

3,5-Диамино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенилазо)-4-хлорбензойная кислота (3f).

Получают по аналогичной методике из *o*-аминофенола **2f**. Выход 87%. Т. пл. 234–236 °С (с разл.). ИК спектр: ν , см⁻¹: 3480, 3365 (NH₂), 1705 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 470 (23890). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 6.55–6.57 (3H, м, H-5, 3-NH₂); 6.97 (1H, д, J = 8.8, H-3'); 7.20 (1H, д. д, ³J = 8.8, ⁴J = 2.0, H-4'); 7.57 (1H, д, J = 2.0, H-6'); 7.90 (1H, с, H-5); 8.13 (2H, уш. с, 5-NH₂); 11.75 (1H, уш. с, ОН). Элементный анализ: C₁₃H₁₀Cl₂N₄O₃. Найдено, %: С 45.70; Н 2.98; N 16.45. Вычислено, %: С 45.77; Н 2.95; N 16.42.

3,5-Диамино-2-(3-нитрофенилазо)-4-хлорбензойная кислота (3c).

Раствор 4.07 (29.49 ммоль) *m*-нитроанилина (**2e**) в 32.0 мл воды и 8 мл конц. H₂SO₄ диазотируют раствором 2.04 г. (29.49 ммоль) NaNO₂ в 10.0 мл воды в течение 1.25 ч при температуре не выше 5 °С, конец реакции определяют

с помощью йодкрахмальной бумаги. Полученный раствор соли диазония прибавляют в течение 15 минут к раствору 5.5 г (29.49 ммоль) 3,5-диамино-4-хлорбензойной кислоты (**1**) в 200 мл EtOH и 155 мл H₂O, после чего прибавляют концентрированный раствор NaOAc до pH 6. Реакционную смесь перемешивают 5 ч при температуре не выше 10 °С. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 50 °С. Получают твердое вещество красного цвета. Выход 86%. Т. пл. 264-266 °С (с разл.). ИК спектр: ν , см⁻¹: 3470, 3375 (NH₂), 1700 (C=O), 1520, 1350 (NO₂). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 456 (12150). Элементный анализ: C₁₃H₁₀ClN₅O₄. Найдено, %: С 46.64; Н 2.95; N 20.80. Вычислено, %: С 46.51; Н 3.00; N 20.86.

6-Амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (4b).

К раствору 7.36 г (24 ммоль) азосоединения **3b** в смеси 50 мл 2-PrOH и 150 мл 25% водного NH₃ при кипении по каплям прибавляют раствор аммиаката меди, полученный из 20.97 г (84 ммоль) CuSO₄·5H₂O, 75 мл 25% водного NH₃ и 35 мл H₂O. Реакционную смесь перемешивают 10 ч, затем охлаждают и подкисляют 10% HCl до pH 6. Выпавший осадок отфильтровывают, суспендируют в растворе 25.2 г (63 ммоль) NaOH и 8.64 г (36 ммоль) Na₂S·9H₂O в 900 мл воды и перемешивают 1 ч при температуре 90 °С. Смесь фильтруют, фильтрат охлаждают и подкисляют 10% HCl до pH 5.5. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 50 °С. После перекристаллизации из диоксана получают продукт в виде твердого вещества желтого цвета с выходом 51%.

Способ окислительной циклизации 3,5-диамино-4-хлор-2-(2'-гидроксифенилазо)-бензойной кислоты (3b) персульфатом натрия.

К суспензии 0.50 г (1.63 ммоль) 3,5-диамино-4-хлор-2-(2'-гидроксифенилазо) бензойной кислоты **3b** в 25.0 мл воды и 0.60 мл 10 Н раствора гидроксида натрия, нагретой до 70 °С, при постоянном перемешивании прибавляют по каплям раствор 0.76 г (3.20 ммоль) персульфата

натрия в 2 мл воды и 10 Н раствор NaOH до $pH=10-11$. Реакционную массу выдерживают 1 час, после чего содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и подкисляют 10% водным раствором HCl до $pH=6$. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при $50^{\circ}C$. После перекристаллизации из этанола и очистки методом колоночной хроматографии (SiO_2 , изопропиловый спирт) получают продукт в виде твердого вещества желтого цвета с выходом 10%.

Т. пл. $298-300^{\circ}C$ (с разл.). ИК спектр: ν , cm^{-1} : 3465, 3390 (NH_2), 1700 ($C=O$). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 395 (12640). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 471 (4.50). Спектр ЯМР 1H : δ , м. д., (J, Гц): 6.03 (2H, с, NH_2); 7.05 (1H, д. т, $^3J = 7.4$, $^4J = 1.5$, H-5'); 7.16 (1H, д. д, $^3J = 7.4$, $^4J = 1.5$, H-3'); 7.39 (1H, д. т, $^3J = 7.4$, $^4J = 1.5$, H-4'); 7.82 (1H, с, H-5); 7.95 (1H, д. д, $^3J = 7.4$, $^4J = 1.5$, H-6'). Элементный анализ: $C_{13}H_9ClN_4O_3$. Найдено, %: C 51.19; H 3.00; N 18.51. Вычислено, %: C 51.25; H 2.98; N 18.39.

6-Амино-2-(2-метоксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (4a).

Получают по аналогичной методике из азосоединения **3a** при времени выдержки равном 5 ч. Выход 65%. Т. пл. $260-262^{\circ}C$. ИК спектр: ν , cm^{-1} : 3420, 3355 (NH_2), 1690 ($C=O$). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 365 (7570). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 464 (20.00). Спектр ЯМР 1H : δ , м. д., (J, Гц): 3.80 (3H, с, OCH_3); 5.92 (2H, с, NH_2); 7.14 (1H, д. т, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-5'); 7.31 (1H, д. д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-3'); 7.56–7.60 (2H, м, H-4',6'); 7.78 (1H, с, H-5); 12.50 (1H, уш. с, $COOH$). Элементный анализ: $C_{14}H_{11}ClN_4O_3$. Найдено, %: C 52.71; H 3.46; N 17.63. Вычислено, %: C 52.76; H 3.48; N 17.58.

6-Амино-2-(3-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (4c).

Получают по аналогичной методике из азосоединения **3c** при времени выдержки равном 30 ч. Для очистки от ионов меди применяют раствор NaOH. Выход 70%. Т. пл. $> 310^{\circ}C$. ИК спектр: ν , cm^{-1} : 3450, 3370 (NH_2), 1700 ($C=O$),

1530, 1360 (NO₂). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 394 (10340). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 6.29 (2H, с, NH₂); 7.78–7.93 (2H, м, H-5,5'); 8.32 (1H, т.д, ³J = 8.1, ⁴J = 1.4, H-6'); 8.62 (1H, т.д, ³J = 8.1, ⁴J = 1.4, H-4'); 8.86 (1H, т, ⁴J = 1.4, H-2'). Элементный анализ: C₁₃H₈ClN₅O₄. Найдено, %: C 46.85; H 2.45; N 20.81. Вычислено, %: C 46.79; H 2.42; N 20.99.

6-Амино-2-(2-гидрокси-4-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (4d).

Получают по аналогичной методике из азосоединения **3d** при времени выдержки равном 30 ч. Для очистки от ионов меди применяют раствор NaOH. Выход 52%. Т. пл. > 310 °C. ИК спектр: ν , см⁻¹: 3455, 3380 (NH₂), 1705 (C=O), 1530, 1350 (NO₂). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 424 (13820). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 513 (0.08). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 6.23 (2H, с, NH₂); 7.89–7.95 (3H, м, H-5,3',5'); 8.17 (1H, д, J = 8.6, H-6'); 11.55 (1H, уш. с, OH); 13.20 (1H, уш. с, COOH). Элементный анализ: C₁₃H₈ClN₅O₅. Найдено, %: C 44.47; H 2.33; N 19.95. Вычислено, %: C 44.65; H 2.31; N 20.03.

6-Амино-2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (4e).

Получают по аналогичной методике из азосоединения **3e** при времени выдержки равном 20 ч. Выход 62%. Т. пл. > 310 °C. ИК спектр: ν , см⁻¹: 3475, 3400 (NH₂), 1695 (C=O), 1560, 1350 (NO₂). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 400 (13170). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 473 (0.20). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 6.13 (2H, с, NH₂); 7.33 (1H, д, J = 7.3, H-3'); 7.92 (1H, с, H-5); 8.26 (1H, д. д, ³J = 7.3, ⁴J = 1.5, H-4'); 8.74 (1H, д, J = 1.5, H-6'); 12.20 (1H, уш. с, COOH). Элементный анализ: C₁₃H₈ClN₅O₅. Найдено, %: C 44.72; H 2.30; N 19.91. Вычислено, %: C 44.65; H 2.31; N 20.03.

6-Амино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (4f).

Получают по аналогичной методике из азосоединения **3f** при времени выдержки равном 3 ч. Выход 65%. Т. пл. 283–285 °C (с разл). ИК спектр: ν , см⁻¹:

3460, 3390 (NH₂), 1700 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 398 (11230). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 479 (5.28). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 6.21 (2H, с, NH₂); 7.18 (1H, д, $J = 8.8$, H-3'); 7.48 (1H, д. д, $^3J = 8.8$, $^4J = 2.2$, H-4'); 7.87 (1H, д, $J = 2.2$, H-6'); 7.90 (1H, с, H-5); 10.92 (1H, уш. с, OH). Элементный анализ: C₁₃H₈Cl₂N₄O₃. Найдено, %: С 45.95; Н 2.34; N 16.60. Вычислено, %: С 46.04; Н 2.38; N 16.52.

6-Амино-2-(5-амино-2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (4k).

К раствору 1.05 г (3 ммоль) нитросоединения **4e** и 3 г (75 ммоль) NaOH в 50 мл воды по каплям прибавляют раствор 7.83 г (45 ммоль) Na₂S₂O₄ в 30 мл воды. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре в течение 4.5 ч, затем подкисляют 10% HCl до pH 6. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 50 °С. После экстракции ацетоном в аппарате Сокслета органический слой упаривают и получают твердое вещество желтого цвета. Выход 37%. Т. пл. 247-249 °С (с разл.). ИК спектр: ν , см⁻¹: 3415, 3340 (NH₂), 1700 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 408 (11850). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 470 (0.55). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 6.15 (2H, с, 6-NH₂); 6.79 (1H, д. д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-4'); 6.94 (1H, д, $J = 7.3$, H-3'); 7.44 (1H, д, $J = 1.5$, H-6'); 7.89 (1H, с, H-5); 10.28 (1H, с, OH). Элементный анализ: C₁₃H₁₀ClN₅O₃. Найдено, %: С 48.78; Н 3.13; N 21.72. Вычислено, %: С 48.84; Н 3.15; N 21.91.

При кипячении реакционной смеси из соединения **4e** была получена смесь соединения **4k** и **6-амино-2-(5-амино-2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (5k)**. Т. пл. 250–290 °С (разл.). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м. д., (J, Гц) (соотношение **4k** : **5k** = 1 : 2): 5.74 (1.33 H, уш. с, NH₂ (**5k**)); 6.05 (0.66 H, с, NH₂ (**4k**)); 6.77–6.84 (1H, м, H-4' (**4k** и **5k**)); 6.92–6.97 (1.66 H, м, H-3' (**4k** и **5k**); H-7 (**5k**)); 7.43–7.46 (1H, м, H-6' (**4k** и **5k**)); 7.72 (0.66 H, д, $J = 1.6$, H-5 (**5k**)); 7.89 (0.33 H, с, H-5 (**4k**)); 10.32 (0.33 H, с, OH

(**4k**)); 10.60 (0.66 Н, с, ОН (**5k**)). Хромато-масс-спектр, m/z (τ , мин): 286 $[M+H]^+$ (1.40) (**5k**), 320 $[M+H]^+$ (1.51) (**4k**).

6-Амино-2-(3-амино)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (4i).

Получают по аналогичной методике при комнатной температуре из нитросоединения **4c**. Выход 53%. Т. пл. 220-222 °С (с разл). ИК спектр: ν , см^{-1} : 3340, 3200 (NH_2), 1710 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 386 (9190). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д., (J , Гц): 6.73 (1Н, т.д., $^3J = 8.1$, $^4J = 1.8$, Н-4'); 7.24 (1Н, т, $J = 8.1$, Н-5'); 7.40 (1Н, т.д., $^3J = 8.1$, $^4J = 1.8$, Н-6'); 7.55 (1Н, т, $J = 1.8$, Н-2'); 7.84 (1Н, с, Н-5). Элементный анализ: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$. Найдено, %: С 51.29; Н 3.36; N 22.98. Вычислено, %: С 51.41; Н 3.32; N 23.06.

6-Амино-2-(4-амино-2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (4j).

Получают по аналогичной методике при комнатной температуре из нитросоединения **4d**. Выход 58%. Т. пл. 262-264 °С (с разл). ИК спектр: ν , см^{-1} : 3440, 3430, 3365 (NH_2), 1705 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 408 (13950). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 530 (3.55). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д., (J , Гц): 5.60 (2Н, уш. с, 4'- NH_2); 5.98 (2Н, с, 6- NH_2); 6.25–6.28 (2Н, м, Н-3',5'); 7.64 (1Н, д, $J = 8.1$, Н-6'); 7.81 (1Н, с, Н-5); 10.70 (1Н, уш. с, ОН). Элементный анализ: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_3$. Найдено, %: С 48.91; Н 3.14; N 21.93. Вычислено, %: С 48.84; Н 3.15; N 21.91.

6-Ацетиламино-2-(5-амино-2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (6k).

Получают по аналогичной методике при комнатной температуре из 6-Ацетиламино-2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**6e**). Выход 52%. Т. пл. 277-278 °С. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3415, 3340 (NH_2), 3325 (N–H), 1710, 1700 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 398 (6160). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д., (J , Гц): 2.18 (3Н, с, CH_3); 6.83 (1Н, д. д., $^3J = 8.1$, $^4J = 2.2$, Н-4'); 6.96 (1Н, д, $J = 8.1$, Н-3'); 7.32 (1Н, д, $J = 2.2$, Н-6'); 8.43 (1Н, с, Н-5); 10.00

(1H, с, 6-NH); 10.04 (1H, с, OH). Элементный анализ: $C_{15}H_{12}ClN_5O_4$. Найдено, %: C 49.86; H 3.31; N 19.41. Вычислено, %: C 49.80; H 3.34; N 19.36.

6-Амино-2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (5b).

Получают по аналогичной методике из 2H-бензотриазола **4b** при кипячении реакционной смеси в течение 4.5 ч. Выход 52%. Т. пл. 260-262 °C (с разл). ИК спектр: ν , cm^{-1} : 3475, 3400 (NH_2), 1700 ($C=O$). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 385 (9750). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 483 (16.00). Спектр ЯМР 1H : δ , м. д., (J, Гц): 5.85 (2H, уш. с, NH_2); 6.94 (1H, д, $J = 1.5$, H-7); 7.00 (1H, д, т, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-5'); 7.20 (1H, д, д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-3'); 7.34 (1H, д, т, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-4'); 7.71 (1H, д, $J = 1.5$, H-5); 7.93 (1H, д, д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-6'); 12.00 (1H, уш. с, $COOH$). Элементный анализ: $C_{13}H_{10}N_4O_3$. Найдено, %: C 57.72; H 3.71; N 20.82. Вычислено, %: C 57.78; H 3.73; N 20.73.

6-Амино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (5f).

Получают по аналогичной методике из 2H-бензотриазола **4f** при кипячении реакционной смеси в течение 4.5 ч. Выход 55%. Т. пл. 286-289 °C (с разл). ИК спектр: ν , cm^{-1} : 3475, 3400 (NH_2), 1705 ($C=O$). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 385 (9610). Спектр ЯМР 1H : δ , м. д., (J, Гц): 6.21 (2H, с, NH_2); 6.94 (1H, д, $J = 1.5$, H-7); 7.22 (1H, д, $J = 7.3$, H-3'); 7.33 (1H, д, д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-4'); 7.68 (1H, д, $J = 1.5$, H-5); 7.91 (1H, д, $J = 1.5$, H-6'). Элементный анализ: $C_{13}H_9ClN_4O_3$. Найдено, %: C 51.36; H 3.01; N 18.34. Вычислено, %: C 51.25; H 2.98; N 18.39.

6-Ацетиламино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (6b).

К суспензии 1.52 г (5 ммоль) бензотриазола **4b** в 100 мл ледяной $AsOH$ по каплям прибавляют 1.9 мл (20 ммоль, 4 экв.) As_2O . Реакционную массу кипятят 7.5 ч, разбавляют 100 мл холодной воды и перемешивают 20 мин. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат при пониженном давлении. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты получают твердое вещество

желтоватого цвета. Выход 48%. Т. пл. > 310 °С. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3295 (N–H), 1690 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 354 (15600). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 411 (0.40). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д., (J, Гц): 2.18 (3H, с, CH_3); 7.07 (1H, д. т, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-5'); 7.18 (1H, д. д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-3'); 7.47 (1H, д. т, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-4'); 7.79 (1H, д. д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-6'); 8.44 (1H, с, H-5); 10.01 (1H, с, NH); 10.59 (1H, с, OH). Элементный анализ: $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}_4$. Найдено, %: C 51.74; H 3.17; N 16.20 Вычислено, %: C 51.96; H 3.20; N 16.16.

6-Ацетиламино-2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (7b).

Получают по аналогичной методике из соединения **5b**. Выход 56%. Т. пл. > 310 °С. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3350 (N–H), 1700 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 365 (17010). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д., (J, Гц): 2.13 (3H, с, CH_3); 7.07 (1H, д. т, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.5$, H-5'); 7.17 (1H, д. д, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.5$, H-3'); 7.43 (1H, д. т, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.5$, H-4'); 7.94 (1H, д. д, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.5$, H-6'); 8.23 (1H, д, $J = 1.5$, H-7); 8.65 (1H, д, $J = 1.5$, H-5); 10.39 (1H, с, NH); 10.85 (1H, с, OH). Элементный анализ: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$. Найдено, %: C 57.72; H 3.71; N 20.82 Вычислено, %: C 57.69; H 3.87; N 17.94.

Метилловый эфир 6-ацетиламино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (10b).

Получают по аналогичной методике из соединения **8b** при использовании 22 экв. As_2O_3 . Выход 65%. Т. пл. 266–268 °С. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3300 (N–H), 1730, 1680 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 360 (16700). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 397 (0.31). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д., (J, Гц): 2.17 (3H, с, NHCOCH_3); 3.93 (3H, с, COOCH_3); 7.05 (1H, д. т, $^3J = 8.3$, $^4J = 1.3$, H-5'); 7.16 (1H, д. д, $^3J = 8.3$, $^4J = 1.3$, H-3'); 7.48 (1H, д. т, $^3J = 8.3$, $^4J = 1.3$, H-4'); 7.72 (1H, д. д, $^3J = 8.3$, $^4J = 1.3$, H-6'); 8.46 (1H, с, H-5); 10.12 (1H, с, NH); 10.57 (1H, с, OH). Элементный анализ: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}_4$. Найдено, %: C 53.42; H 3.67; N 15.39 Вычислено, %: C 53.27; H 3.63; N 15.53.

6-Ацетиламино-2-(2-метоксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (6a).

Получают по аналогичной методике из соединения **4a** при использовании 19 экв. As_2O_3 . Выход 60%. Т. пл. 302–304 °С. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3290 (N–H), 1690, 1670 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 310 (14200). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 430 (16.00). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 2.17 (3H, с, COCH_3); 3.81 (3H, с, 2'- OCH_3); 7.19 (1H, д. т, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-5'); 7.37 (1H, д. д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-3'); 7.64–7.68 (2H, м, H-4',6'); 8.40 (1H, с, H-5); 10.01 (1H, с, NH); 12.85 (1H, уш. с, COOH). Элементный анализ: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}_4$. Найдено, %: С 53.39; Н 3.65; N 15.43 Вычислено, %: С 53.27; Н 3.63; N 15.53.

6-Ацетиламино-2-(2-гидрокси-4-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (6d).

Получают по аналогичной методике из соединения **4d** при использовании 8 экв. As_2O_3 . Выход 54%. Т. пл. > 310 °С. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3260 (N–H), 1695, 1670 (C=O), 1530, 1345 (NO_2). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 370 (19250). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 2.19 (3H, с, CH_3); 7.90 (1H, д. д, $^3J = 8.8$, $^4J = 2.2$, H-5'); 7.97 (1H, д, $^4J = 2.2$, H-3'); 8.13 (1H, д, $^3J = 8.8$, H-6'); 8.50 (1H, с, H-5); 9.85 (1H, с, NH); 11.45 (2H, уш. с, OH, COOH). Элементный анализ: $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_6$. Найдено, %: С 45.74; Н 2.62; N 17.98 Вычислено, %: С 45.99; Н 2.57; N 17.88.

6-Ацетиламино-2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (6e).

Получают по аналогичной методике из соединения **4e** при использовании 19 экв. As_2O_3 . Выход 81%. Т. пл. > 310 °С. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3390 (N–H), 1710, 1695 (C=O), 1560, 1350 (NO_2). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 345 (15470). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 2.19 (3H, с, CH_3); 7.36 (1H, д, $J = 8.1$, H-3'); 8.33 (1H, д. д, $^3J = 8.1$, $^4J = 2.2$, H-4'); 8.48 (1H, с, H-5); 8.64 (1H, д, $J = 2.2$, H-6'); 9.99 (1H, с, NH); 12.15 (1H, уш. с, COOH). Элементный анализ: $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_6$. Найдено, %: С 46.12; Н 2.54; N 17.84 Вычислено, %: С 45.99; Н 2.57; N 17.88.

6-Ацетиламино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (6f).

Получают по аналогичной методике из соединения **4f** при использовании 8 экв. As_2O_3 . Выход 21%. Т. пл. $> 310^\circ\text{C}$. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3370 (N–H), 1715, 1700 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 360 (16220). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 2.18 (3H, с, CH_3); 7.20 (1H, д, $J = 8.8$, H-3'); 7.53 (1H, д, д, $^3J = 8.8$, $^4J = 2.2$, H-4'); 7.85 (1H, д, $J = 2.2$, H-6'); 8.44 (1H, с, H-5); 10.01 (1H, с, NH); 10.79 (1H, уш. с, OH); 13.10 (1H, уш. с, COOH). Элементный анализ: $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$. Найдено, %: C 47.41; H 2.67; N 14.62. Вычислено, %: C 47.27; H 2.64; N 14.70.

6-Ацетиламино-2-(2-ацетоксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (6l).

Получают по аналогичной методике из соединения **4b** при использовании 19 экв. As_2O_3 . Выход 15%. Т. пл. $232\text{--}234^\circ\text{C}$. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3310 (N–H), 1775, 1695 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 320 (18620). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 2.18 (3H, с, NCOCH_3); 2.30 (3H, с, OCOCH_3); 7.47–7.68 (3H, м, H-3',4',5'); 8.20 (1H, д, д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-6'); 8.45 (1H, с, H-5); 10.08 (1H, с, NH); 13.30 (1H, уш. с, COOH). Элементный анализ: $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}_5$. Найдено, %: C 52.61; H 3.40; N 14.35. Вычислено, %: C 52.52; H 3.37; N 14.41.

6-Ацетиламино-2-(2-ацетокси-4-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (6m).

Получают по аналогичной методике из соединения **4d** при использовании 50 экв. As_2O_3 . Выход 44%. Т. пл. $269\text{--}271^\circ\text{C}$. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3360 (N–H), 1775, 1715, 1695 (C=O), 1530, 1350 (NO_2). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 335 (21150). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 2.19 (3H, с, NCOCH_3); 2.39 (3H, с, OCOCH_3); 8.42–8.56 (4H, м, H-5,3',5',6'); 10.08 (1H, с, NH); 12.70 (1H, уш. с, COOH). Элементный анализ: $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ClN}_5\text{O}_7$. Найдено, %: C 47.11; H 2.77; N 16.22. Вычислено, %: C 47.07; H 2.79; N 16.15.

6-Ацетиламино-2-(2-ацетокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (6n).

Получают по аналогичной методике из соединения **4f** при использовании 50 экв. As_2O_3 . Выход 50%. Т. пл. 276–278 °С. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3380 (N–H), 1780, 1710, 1695 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 320 (14360). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 2.18 (3H, с, NCOCH_3); 2.31 (3H, с, OSCOCH_3); 7.53 (1H, д, $J = 8.8$, H-3'); 7.74 (1H, д, $3J = 8.8$, $4J = 2.2$, H-4'); 8.24 (1H, д, $J = 2.2$, H-6'); 8.46 (1H, с, H-5); 10.01 (1H, с, NH); 11.60 (1H, уш. с, COOH). Элементный анализ: $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_5$. Найдено, %: C 48.42; H 2.89; N 13.15 Вычислено, %: C 48.25; H 2.86; N 13.24.

Метилловый эфир 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (8b).

К суспензии 0.91 г (3 ммоль) кислоты **4b** в 30 мл диоксана и 25 мл MeOH по каплям прибавляют 1.0 мл 96% H_2SO_4 . Реакционную смесь кипятят 8 ч, затем охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и сушат при пониженном давлении. После перекристаллизации из EtOH получают твердое вещество зеленовато-желтого цвета. Выход 49%. Т. пл. 233–235 °С. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3475, 3400 (NH_2), 1710 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 400 (13600). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 476 (9.28). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 3.93 (3H, с, CH_3); 6.15 (2H, уш. с, NH_2); 7.05 (1H, д, т, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-4'); 7.16 (1H, д, д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-3'); 7.42 (1H, д, т, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-5'); 7.80 (1H, с, H-5); 7.93 (1H, д, д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-6'); 10.68 (1H, с, OH). Элементный анализ: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}_3$. Найдено, %: C 52.81; H 3.45; N 17.73 Вычислено, %: C 52.76; H 3.48; N 17.58.

Метилловый эфир 6-амино-2-(3-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (8с).

Получают по аналогичной методике из кислоты **4с**. Выход 80%. Т. пл. 220–222 °С (с разл). ИК спектр: ν , см^{-1} : 3465, 3370 (NH_2), 1710 (C=O), 1530, 1355 (NO_2). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 400 (7070). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 3.93 (3H, с, CH_3); 7.86–7.91 (2H, м, H-5,5'); 8.31 (1H, т, д, $^3J = 8.3$, $^4J = 2.2$, H-6'); 8.57 (1H, т, д, $^3J = 8.3$, $^4J = 2.2$, H-4'); 8.81 (1H, т, $^4J = 2.2$, H-2'). Элементный анализ: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_4$. Найдено, %: C 48.21; H 2.93; N 20.20 Вычислено, %: C 48.36; H 2.90; N 20.14.

Метилловый эфир 6-амино-2-(2-гидрокси-4-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (8d).

Получают по аналогичной методике из кислоты **4d**. Выход 73%. Т. пл. 292–294 °С. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3460, 3390 (NH_2), 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 1530, 1350 (NO_2). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 420 (14830). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 3.93 (3H, с, CH_3); 6.27 (2H, с, NH_2); 7.87–7.95 (3H, м, H-5,3',5'); 8.11 (1H, д, $J = 8.0$, H-6'); 11.47 (1H, с, OH). Элементный анализ: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_5$. Найдено, %: C 46.15; H 2.74; N 19.34. Вычислено, %: C 46.23; H 2.77; N 19.25.

Метилловый эфир 6-амино-2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (8e).

Получают по аналогичной методике из кислоты **4e**. Выход 70%. Т. пл. 263–265 °С (с разл.). ИК спектр: ν , см^{-1} : 3475, 3400 (NH_2), 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1560, 1350 (NO_2). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 403 (7930). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 479 (0.30). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 3.95 (3H, с, CH_3); 7.33 (1H, д, $J = 7.3$, H-3'); 7.94 (1H, с, H-5); 8.28 (1H, д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-4'); 8.67 (1H, д, $J = 1.5$, H-6'). Элементный анализ: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_5$. Найдено, %: C 46.35; H 2.82; N 19.34. Вычислено, %: C 46.23; H 2.77; N 19.25.

Метилловый эфир 6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (8f).

Получают по аналогичной методике из кислоты **4f**. Выход 39%. Т. пл. 244–245 °С. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3450, 3375 (NH_2), 1710 ($\text{C}=\text{O}$). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 405 (14260). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 3.93 (3H, с, CH_3); 6.20 (2H, с, NH_2); 7.17 (1H, д, $J = 7.3$, H-3'); 7.47 (1H, д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-4'); 7.86 (1H, с, H-5); 7.93 (1H, д, $J = 1.5$, H-6'); 10.84 (1H, с, OH). Элементный анализ: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3$. Найдено, %: C 47.84; H 2.88; N 15.78. Вычислено, %: C 47.61; H 2.85; N 15.86.

Метилловый эфир 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (9b).

Синтез проводят аналогичным образом из кислоты **5b**, после чего полученную смесь нейтрализуют 25% водным NH_3 и разбавляют водой. Осадок

отфильтровывают и сушат в вакууме Выход 53%. Т. пл. 236–238 °С. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3475, 3400 (NH_2), 1710 ($\text{C}=\text{O}$). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 400 (12600). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 3.94 (3H, с, CH_3); 5.85 (2H, уш. с, NH_2); 7.04–7.08 (2H, м, H-7,5'); 7.15 (1H, д. д, $^3J = 7.3$, $^4J = 2.2$, H-3'); 7.38 (1H, д. т, $^3J = 7.3$, $^4J = 2.2$, H-4'); 7.78 (1H, д, $J = 2.2$, H-5); 8.00 (1H, д. д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-6'); 11.03 (1H, с, OH). Элементный анализ: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$. Найдено, %: С 59.10; Н 4.23; N 19.66 Вычислено, %: С 59.15; Н 4.25; N 19.71.

Метилловый эфир 6-амино-2-(5-амино-2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (8k).

Синтез проводят аналогичным образом из кислоты **4k**, после чего к полученной суспензии по каплям прибавляют 25% водный NH_3 до pH 7, осадок отфильтровывают и сушат в вакууме. Получают твердое вещество оранжевого цвета. Выход 46%. Т. пл. 257–260 °С. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3475, 3400 (NH_2), 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1560, 1350 (NO_2). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 403 (7930). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 3.95 (3H, с, CH_3); 7.33 (1H, д, $J = 7.3$, H-3'); 7.94 (1H, с, H-5); 8.28 (1H, д. д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, H-4'); 8.67 (1H, д, $J = 1.5$, H-6'). Элементный анализ: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClN}_5\text{O}_3$. Найдено, %: С 50.35; Н 3.61; N 20.91 Вычислено, %: С 50.39; Н 3.62; N 20.98.

Натриевая соль *o*-нитрохлорбензол-*n*-сульфокислоты (11)

К водному раствору *o*-нитрохлорбензол-*n*-сульфокислоты прибавляют раствор Na_2CO_3 до pH = 7. Натриевую соль **11** выделяют высаливанием поваренной солью. Сушат до постоянной массы при 70°C.

Хлорангидрид *o*-нитрохлорбензол-*n*-сульфокислоты (12)

К смеси 45.70 г (176 ммоль) натриевой соли *o*-нитрохлорбензол-*n*-сульфокислоты **11** и 52.06 г (250 ммоль) пентахлорида фосфора приливают 65 мл хлорокиси фосфора. Реакционную массу кипятят 10 ч и выливают на лед. Образовавшийся желтоватый осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат под вакуумом. Получают сульфохлорид **12** с выходом 74%. Т. пл. = 36 - 38 °С (40-41°C [118]). ИК спектр: ν , см^{-1} : 1350, 1530 (NO_2); 1180, 1375 ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$).

N-фениламид *o*-нитрохлорбензол-*n*-сульфокислоты (13)

К смеси 33.30 г (130 ммоль) хлорангидрида **12** и 200 мл этанола, нагретой до кипения, прибавляют 13 мл (143 ммоль) анилина. Реакционную массу перемешивают 2 ч, затем охлаждают и разбавляют 150 мл 1% HCl. Образовавшийся осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из воды и сушат в эксикаторе под вакуумом. Получают сульфамид **13** в виде белого твердого вещества с выходом 55%. Т.пл. = 82-84 °С (85 °С [119]). ИК - спектр: ν , см⁻¹: 1350, 1535 (NO₂); 1180, 1375 (O=S=O); 3255 (NH).

N-фениламид 4-гидрокси-3-нитробензосульфокислоты (14)

К суспензии 2.35 г (7.5 ммоль) N-фениламида *o*-нитрохлорбензол-*n*-сульфокислоты **13** в 60мл воды приливают раствор 1.80 г (45 ммоль) NaOH в 15 мл воды. Полученную смесь выдерживают 2 часа при кипении, затем охлаждают и подкисляют 10% HCl до pH=5. Образовавшийся осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из воды и сушат под вакуумом. Получают *o*-гидроксинитросоединение **14** в виде твердого желтого вещества с выходом 91%. Т.пл. = 144-146°С. ИК - спектр: ν , см⁻¹: 1350,1560 (NO₂); 1180, 1375 (O=S=O); 3250 (NH). ЭСП: $\lambda_{\max}$, нм (ε): 396 (1740). Элементный анализ: C₁₂H₁₀N₂O₅S. Найдено, %: С 49.16; Н 3.40; N 9.46; S 10.96. Вычислено, %: С 48.98; Н 3.43; N 9.52; S 10.90.

N-фениламид 3-амино-4-гидроксибензосульфокислоты (2i)

К 1.76 г (6 ммоль) N-фениламида 4-гидрокси-3-нитробензосульфокислоты **14** приливают раствор 3.60 г (90 ммоль) NaOH в 30 мл воды. Смесь нагревают до кипения и прибавляют по каплям раствор 6.45 г (37 ммоль) Na₂S₂O₄ в 30 мл воды. Реакционную массу перемешивают 2 часа, охлаждают и подкисляют 10% HCl до pH=7. Выпадавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из воды и сушат под вакуумом. Получают *o*-аминогидроксисоединение **2i** в виде бежевого твердого вещества с выходом 87%. Т.пл. = 173-175 °С (172°С [120]). ИК - спектр: ν , см⁻¹: 3230, 3300 (NH₂); 3350 (NH); 1180, 1375 (O=S=O). ЭСП: $\lambda_{\max}$, нм (ε): 300 (3660).

3,5-Диамино-2-(5-анилиносulьфонил-2-гидроксифенилазо)-4-хлор-бензойная кислота (3i).

Раствор 6.87 г (26 ммоль) *o*-аминогидроксисоединения **2i** в 100 мл воды и 7 мл конц. HCl диазотируют раствором 1.86 г (27 ммоль) NaNO₂ в 5 мл воды при температуре не выше 5° С 75 минут. Конец реакции определяют с помощью йодкрахмальной бумаги.

К раствору 4.85 г (26 ммоль) 3,5-диамино-4-хлорбензойной кислоты (**1**) в смеси 170 мл этанола и 170 мл воды прибавляют раствор хинондиазида **15** в течение 15 минут и затем приливают концентрированный раствор ацетата натрия до значения *pH*=6. Реакционную массу выдерживают при комнатной температуре 3.5 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 50 °С. Получают азокраситель **3i** в виде твердого вещества оранжевого цвета с выходом 81%. Т.пл. 236-240 °С (разл). ИК спектр: ν , см⁻¹: 3460, 3380 (NH₂); 3250 (NH); 1700 (C=O); 1180, 1375 (O=S=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 464 (20080). Элементный анализ: C₁₉H₁₆ClN₅O₅S. Найдено, %: С 49.49; Н 3.46; N 15.02; S 6.96. Вычислено, %: С 49.41; Н 3.49; N 15.16; S 6.94.

6-Амино-2-(5-анилиносulьфонил-2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (4I).

К нагретому до кипения раствору 6.00 г (13 ммоль) азосоединения (**11**) в смеси 45 мл изопропилового спирта и 100 мл 25% водного раствора аммиака при перемешивании прибавляют по каплям раствор аммиаката меди, полученного из 12.00 г (48 ммоль) медного купороса, 45 мл 25% водного раствора аммиака и 25 мл воды. Реакционную массу выдерживают 12 ч, затем охлаждают до комнатной температуры и подкисляют 10% HCl до *pH*=6. Выпавший осадок отфильтровывают и суспендируют в растворе 4.00 г (100 ммоль) NaOH в 850 мл воды. К полученной суспензии приливают раствор 21.6 г (90 ммоль) Na₂S·9H₂O в 40 мл воды и перемешивают 1 ч при температуре 90°С. Полученную смесь отфильтровывают, фильтрат охлаждают и подкисляют 10% HCl до *pH*=6. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и

сушат при 50°C. После перекристаллизации из этилацетата получают бензотриазол **4l** в виде твердого вещества желтого цвета с выходом 78%. Т. пл. 304-305 °C (разл.). ИК спектр: ν , см⁻¹: 3370, 3470 (NH₂); 3280 (NH); 3200 (OH); 1670 (C=O); 1330, 1160 (O=S=O);. ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 398 (14280). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 486 (7.00). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 6.16 (2H, с, NH₂); 7.27 (7H, м, H-3', 2'', 3'', 4'', 5'', 6'' и SO₂NH); 7.69 (1H, д.д, J_{3',4'}=7.7, J_{4',6'}=1.5, H-4'); 7.92 (1H, с, H-5); 8.28 (1H, д, J=1.5, H-6'); 10.18 (1H, с, OH). Элементный анализ: C₁₉H₁₄ClN₅O₅S. Найдено, %: C 49.57; H 3.09; N 15.15; S 6.96. Вычислено, %: C 49.62; H 3.07; N 15.23; S 6.97. Спектр LC/MS, мин, m/z: 0.89, 477/479 [M + H + NH₃]⁺.

6-Ацетиламино-7-хлор-2-(5-анилиносulфонил-2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (6o).

К суспензии 1.83 г (4 ммоль) 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4l**) в 100 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют по каплям 6.00 мл (64 ммоль) уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживают 2.5 ч при кипении, разбавляют 100 мл холодной воды и перемешивают еще 20 мин. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат под вакуумом. После перекристаллизации из ацетона получают амид **6o** в виде твердого вещества белого цвета с выходом 81%. Т. пл. 272-274 °C. ИК спектр: ν , см⁻¹: 3285 (NH); 1710 (C=O); 1160, 1375 (O=S=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 344 (15190). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 519 (8.80). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 2.18 (3H, с, CH₃), 7.29 (7H, м, H-3', 2'', 3'', 4'', 5'', 6'' и SO₂NH), 7.77 (1H, д.д, J_{3',4'}=7.7, J_{4',6'}=1.5, H-4'), 8.18 (1H, д, J=1.5, H-6'), 10.23 (1H, с, NHCO), 8.45 (1H, с, H-5), 10.05 (с, 1H, OH). Элементный анализ: C₂₁H₁₆ClN₅O₆S. Найдено, %: C 50.19; H 3.25; N 13.86; S 6.46. Вычислено, %: C 50.25; H 3.21; N 13.95; S 6.39. Спектр LC/MS, мин, m/z: 0.78, 519/521 [M + H + NH₃]⁺.

2-(2-Гидроксифенил)-6-диазо-7-оксо-6,7-дигидро-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (16a)

К суспензии 1.88 г (6.17 ммоль) бензотриазола **4b** в 30 мл AcOH и 10 мл конц. HCl прибавляют по каплям раствор 0.50 г (7.25 ммоль) NaNO₂ в 3 мл воды. Реакционную массу перемешивают 1 ч, затем нагревают до 50°C и выдерживают еще 1.5 ч. Образовавшуюся суспензию охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают и сушат под вакуумом. Получают диазосоединение **16a** в виде твердого вещества бежевого цвета с выходом 82%. Т. пл. 252-254 °C (разл.). ИК спектр: ν , см⁻¹: 2145 (C=N⁺=N⁻); 1685, 1640 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 328 (20510). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 7.03 (1H, д.т, ³J = 7.7, ⁴J = 1.3, H-5'); 7.14 (1H, д.д, ³J = 7.7, ⁴J = 1.3, H-3'); 7.43 (1H, д.т, ³J = 7.7, ⁴J = 1.3, H-4'); 7.71 (1H, д.д, ³J = 7.7, ⁴J = 1.3, H-6'); 8.44 (1H, с, H-5); 10.52 (1H, уш.с, OH); 12.80 (1H, уш.с, COOH). Элементный анализ: C₁₃H₇N₅O₄. Найдено, %: C 52.32; H 2.40; N 23.49. Вычислено, %: C 52.53; H 2.37; N 23.56.

7-Гидрокси-2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (17a)

К нагретой до кипения суспензии 1.23 г (4.14 ммоль) диазосоединения **16a** в 35 мл EtOH прибавляют раствор 4.00 г (0.1 моль) NaOH в 10 мл воды. Реакционную массу перемешивают 2 ч, затем охлаждают и подкисляют 5% HCl до pH=6. Выпавший осадок отфильтровывают. После экстракции EtOH в аппарате Сокслета растворитель упаривают и получают твердое вещество бежевого цвета с выходом 52%. Т. пл. 216-218 °C. ИК спектр: ν , см⁻¹: 3175 (OH), 1685 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 332 (16200). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 6.79 (1H, д, J = 8.0, H-6); 7.07 (1H, д.т, ³J = 8.0, ⁴J = 1.5, H-5'); 7.17 (1H, д.д, ³J = 8.0, ⁴J = 1.5, H-3'); 7.43 (1H, д.т, ³J = 8.0, ⁴J = 1.5, H-4'); 7.94 (1H, д.д, ³J = 8.0, ⁴J = 1.5, H-6'); 8.04 (1H, д, J = 8.0, H-5); 10.30–12.30 (3H, м, 2OH, COOH). Элементный анализ: C₁₃H₉N₃O₄. Найдено, %: C 57.45; H 3.31; N 15.61. Вычислено, %: C 57.57; H 3.34; N 15.49. Спектр LC/MS, мин, m/z: 1.48, 272 [M + H]⁺.

2-(2-Гидрокси-5-нитрофенил)-6-диазо-7-оксо-6,7-дигидро-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (16b)

К нагретой до кипения суспензии 0.93 г (3.00 ммоль) бензотриазола **4b** в 50 мл AcOH и 10 мл конц. HCl прибавляют по каплям раствор 4.14 г (60.0 ммоль) NaNO₂ в 8 мл воды. Реакционную массу перемешивают 1.5 ч. Образовавшуюся суспензию охлаждают до комнатной температуры и разбавляют водой, осадок отфильтровывают и сушат под вакуумом. Получают диазосоединение **16b** в виде твердого вещества желтого цвета с выходом 75%. Т. пл. 202-204 °С (разл.). ИК спектр: ν , см⁻¹: 2160 (C=N⁺=N⁻); 1685, 1635 (C=O); 1530, 1345 (NO₂). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 335 (20050). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 7.37 (1H, д, J = 8.7, H-3'); 8.34 (1H, д.д, ³J = 8.7, ⁴J = 2.7, H-4'); 8.47 (1H, с, H-5); 8.54 (1H, д, J = 2.7, H-6'); 10.53 (1H, уш.с, OH); 12.10 (1H, уш.с, COOH). Элементный анализ: C₁₃H₆N₆O₆. Найдено, %: C 45.69; H 1.75; N 24.48. Вычислено, %: C 45.62; H 1.77; N 24.56.

7-Гидрокси-2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (17b)

Синтезируют аналогично соединению **17a** из 0.55 г (1.60 ммоль) диазосоединения **16b**. Получают твердое вещество бежевого цвета с выходом 48%. Т. пл. 220-222 °С. ИК спектр: ν , см⁻¹: 1685 (C=O); 1520, 1345 (NO₂). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 334 (16590). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 6.83 (1H, д, J = 8.1, H-6); 7.31 (1H, д, J = 8.1, H-3'); 8.07 (1H, д, J = 8.1, H-5); 8.33 (1H, д.д, ³J = 8.1, ⁴J = 2.5, H-4'); 8.68 (1H, д, J = 2.5, H-6'); 10.70–12.85 (3H, м, 2OH, COOH). Элементный анализ: C₁₃H₈N₄O₆. Найдено, %: C 49.29; H 2.53; N 17.78. Вычислено, %: C 49.38; H 2.55; N 17.72. Спектр LC/MS, мин, m/z: 2.22, 317 [M + H]⁺.

2-(2-Гидрокси-3,5-динитрофенил)-6-диазо-7-оксо-6,7-дигидро-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (16c)

К нагретой до кипения суспензии 1.00 г (3.28 ммоль) бензотриазола **4b** в 50 мл AcOH и 8 мл конц. H₂SO₄ прибавляют по каплям раствор 4.50 г (65.2 ммоль) NaNO₂ в 8 мл воды. Реакционную массу перемешивают 1.5 ч. Образовавшуюся суспензию охлаждают до комнатной температуры и

разбавляют водой, осадок отфильтровывают и сушат под вакуумом. Получают диазосоединение **16с** в виде твердого вещества желтого цвета с выходом 78%. Т. пл. 166-168 °С (разл.). ИК спектр: ν , см⁻¹: 3485 (ОН), 2170 (C=N⁺=N⁻); 1720, 1610 (C=O); 1530, 1365, 1340 (NO₂). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 362 (10830). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 8.28 (1H, д, J = 2.7, H-4'); 8.41 (1H, с, H-5); 8.73 (1H, д, J = 2.7, H-6'). Элементный анализ: C₁₃H₅N₇O₈. Найдено, %: С 40.46; Н 1.34; N 25.24. Вычислено, %: С 40.32; Н 1.30; N 25.32.

7-Гидрокси-2-(2-гидрокси-3,5-динитрофенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (17с)

Синтезируют аналогично соединению **16а** из 0.80 г (2.07 ммоль) диазосоединения **16с**. Получают твердое вещество бежевого цвета с выходом 41%. Т. пл. 200-202 °С. ИК спектр: ν , см⁻¹: 3095 (ОН); 1700 (C=O); 1540, 1345 (NO₂). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 346 (13370). Спектр ЯМР ¹H: δ , м. д., (J, Гц): 6.79 (1H, д, J = 8.0, H-6); 8.03 (1H, д, J = 8.0, H-5); 8.47 (1H, д, J = 2.5, H-4'); 8.78 (1H, д, J = 2.5, H-6'); 10.00–12.90 (3H, м, 2ОН, COOH). Элементный анализ: C₁₃H₇N₅O₈. Найдено, %: С 43.28; Н 1.97; N 19.31. Вычислено, %: С 43.23; Н 1.95; N 19.39. Спектр LC/MS, мин, m/z: 2.85, 360 [М - Н]⁺.

6-Амино-2-[2-гидрокси-5-(2,4-дигидроксифенилазо)фенил]-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (20)

К суспензии 0.214 г (0.67 ммоль) соединения **4к** в 30 мл ацетона, охлажденной до 5°C, прибавляют по каплям раствор 0.047 г (0.68 ммоль) NaNO₂ в 5 мл воды и 0.24 мл конц. HCl. Реакционную массу перемешивают 3 ч, после чего прибавляют раствор 0.110 г (1.00 ммоль) резорцина в 10 мл ацетона, нагревают до кипения и перемешивают 4 ч. По окончании выдержки растворитель упаривают, сухой остаток суспендируют в воде, нагревают до кипения и перемешивают 1 ч. Осадок отфильтровывают и сушат под вакуумом. После экстракции EtOAc в аппарате Сокслета растворитель упаривают и получают твердое вещество красного цвета с выходом 63%. Т. пл. 216-218 °С (разл.). ИК спектр: ν , см⁻¹: 3420, 3345 (NH₂); 1715 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 405

(22370). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д., (J, Гц): 6.19 (2H, с, NH_2); 6.35 (1H, д, J = 1.7, H-3''); 6.46 (1H, д.д, ^3J = 8.7, ^4J = 1.7, H-5''); 7.29 (1H, д, J = 8.7, H-3'); 7.66 (1H, д, J = 8.7, H-6''); 7.90 (1H, с, H-5); 7.99 (1H, д.д, ^3J = 8.7, ^4J = 1.7, H-4'); 8.33 (1H, д, J = 1.7, H-6'); 10.44 (1H, с, 4''-OH); 11.28 (1H, с, 2''-OH); 11.88 (1H, с, 2'-OH); 13.20 (1H, уш.с, COOH). Элементный анализ: $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ClN}_6\text{O}_5$. Найдено, %: C 51.95; H 2.93; N 19.15. Вычислено, %: C 51.77; H 2.97; N 19.07. Спектр LC/MS, мин, m/z: 2.62, 441/443 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Медный комплекс состава 1:1 3,5-диамино-2-(2-гидроксифенилазо)-4-хлорбензойной кислоты (3bCu)

К раствору 0.4 г (2.01 ммоль) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 80 мл этанола прибавляют суспензию 0.3 г (0.98 ммоль) **3b** в 50 мл этанола. Реакционную массу перемешивают 1.5 ч при 40°C, после чего осадок отфильтровывают, промывают 10% водным NH_3 и сушат под вакуумом. Получают твердое вещество бордового цвета с выходом 74%. Т.пл. > 300°C. ИК спектр: ν , cm^{-1} : 3425, 3345, 3195 (NH_2); 1705 ($\text{C}=\text{O}$). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 510 (15610). Элементный анализ: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClCuN}_4\text{O}_3$. Найдено, %: C 42.28; H 2.50; N 15.15. Вычислено, %: C 42.40; H 2.46; N 15.22. Масс-спектр высокого разрешения: Найдено: m/z (ESI), 366.9654 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClCuN}_4\text{O}_3$. Вычислено: M 366.9654.

Медный комплекс состава 1:2 3,5-диамино-2-(2-гидроксифенилазо)-4-хлорбензойной кислоты ((3b) $_2$ Cu)

Синтез из 3bCu

0.15 г (0.41 ммоль) Соединения К-5-Cu суспендируют в 50 мл 5% HCl и выдерживают в течение 3ч. Осадок отфильтровывают, промывают 10% водным NH_3 и сушат под вакуумом. Получают твердое вещество красного цвета с выходом 93%.

Синтез из 3b

К суспензии 0.45 г (2.25 ммоль) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 50 мл этанола прибавляют 2 мл ледяной уксусной кислоты, полученную смесь нагревают до 50°C и перемешивают до полного растворения медной соли. К

образовавшемуся раствору прибавляют суспензию 0.2 г (0.65 ммоль) азосоединения **3b** в этаноле и перемешивают 1.5 ч, после чего реакционную массу охлаждают, осадок отфильтровывают и сушат под вакуумом. Получают твердое вещество красного цвета с выходом 83%. Т.пл. > 300°C. ИК спектр: ν , см⁻¹: 3460 (OH); 3425, 3340, 3200 (NH₂); 1700 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 464 (27420). Элементный анализ: C₂₆H₂₀Cl₂CuN₈O₆. Найдено, %: C 46.15; H 2.95; N 16.53. Вычислено, %: C 46.27; H 2.99; N 16.60. Масс-спектр высокого разрешения: Найдено: m/z (ESI), 696.0082 [M + Na]⁺. C₂₆H₂₀Cl₂CuN₈O₆. Вычислено: [M + Na] 696.0071.

Медный комплекс 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (4bCu)

К нагретому до кипения раствору 0.30 г (1.00 ммоль) соединения **4b** в 80 мл диоксана прибавляют по каплям раствор 0.21 г (1.05 ммоль) Cu(CH₃COO)₂·H₂O в 50 мл диоксана. Полученную суспензию перемешивают при кипении 20 минут, затем охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 10% водным NH₃ и сушат при 80°C. Получают твердое вещество темно-оранжевого цвета с выходом 76%. Т.пл. > 300°C. ИК спектр: ν , см⁻¹: 3440, 3345 (NH₂); 1670 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 426 (13580). Элементный анализ: C₁₃H₇ClCuN₄O₃. Найдено, %: C 42.45; H 2.01; N 15.43. Вычислено, %: C 42.64; H 1.93; N 15.30. Масс-спектр высокого разрешения: Найдено: m/z (ESI), 365.9570 [M + H]⁺. C₁₃H₇ClCuN₄O₃. Вычислено: [M + H] 365.9575.

Медный комплекс 6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (4fCu)

Получают по аналогичной методике из соединения **4f**. Выход 81%. Т.пл. > 300°C. ИК спектр: ν , см⁻¹: 3420, 3330 (NH₂); 1670 (C=O). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 433 (13050). Элементный анализ: C₁₃H₆Cl₂CuN₄O₃. Найдено, %: C 38.79; H 1.55; N 13.91. Вычислено, %: C 38.97; H 1.51; N 13.98.

Магниевый комплекс 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (4bMg)

К нагретой до кипения суспензии 0.20 г (0.66 ммоль) соединения **4b** в 50 мл этанола прибавляют раствор 0.3 г (1.40 ммоль) $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 30 мл этанола. Полученную суспензию перемешивают при кипении 40 минут, затем разбавляют водой. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат под вакуумом. Получают твердое вещество желтого цвета с выходом 70%. Т.пл. $> 300^\circ\text{C}$. ИК спектр: ν , cm^{-1} : 3480, 3385 (NH_2); 1585 (COO^-). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 410 (16660). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 540 (1.50). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$): δ , м. д., (J , Гц): 5.87 (2H, с, NH_2); 6.38 (1H, д. т, $^3J = 7.6$, $^4J = 2.5$, H-5'); 6.67 (1H, д. д, $^3J = 7.6$, $^4J = 2.5$, H-3'); 7.03 (1H, д. т, $^3J = 7.6$, $^4J = 2.5$, H-4'); 7.64 (1H, с, H-5); 8.06 (1H, д. д, $^3J = 7.6$, $^4J = 2.5$, H-6'). Элементный анализ: $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ClMgN}_4\text{O}_3$. Найдено, %: C 47.61; H 2.19; N 17.05. $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ClMgN}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 47.75; H 2.16; N 17.13. Масс-спектр высокого разрешения: Найдено: m/z (ESI), 327.0130 $[\text{M} + \text{H}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ClMgN}_4\text{O}_3$. Вычислено: $[\text{M} + \text{H}]$ 327.0130.

Магнийевый комплекс 6-амино-2-(2-гидрокси-4-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (4dMg).

Получают по аналогичной методике из соединения **4d**. Твердое вещество оранжевого цвета. Выход 85%. Т.пл. $> 300^\circ\text{C}$. ИК спектр: ν , cm^{-1} : 3480, 3385 (NH_2); 1590 (COO^-); 1520, 1345 (NO_2). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 444 (16240). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$): δ , м. д., (J , Гц): 6.05 (2H, с, NH_2); 7.24 (1H, д.д, $^3J = 7.8$, $^4J = 2.3$, H-5'); 7.40 (1H, д, $^4J = 2.3$, H-3'); 7.77 (1H, с, H-5); 8.29 (1H, д, $^3J = 7.8$, H-6'). Элементный анализ: $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{ClMgN}_5\text{O}_5$. Найдено, %: C 41.91; H 1.65; N 18.77. Вычислено, %: C 41.98; H 1.63; N 18.83.

Магнийевый комплекс 6-ацетиламино-2-(2-гидрокси-4-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (6dMg).

Получают по аналогичной методике из соединения **6d**. Твердое вещество желтого цвета. Выход 95%. Т.пл. $> 300^\circ\text{C}$. ИК спектр: ν , cm^{-1} : 3385 (NH); 1660 ($\text{C}=\text{O}$); 1585 (COO^-); 1525, 1340 (NO_2). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 434 (13100). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д.: 2.16 (3H, с, CH_3); 7.28 (1H, д. д, $^3J = 8.3$, $^4J = 1.5$, H-5'); 7.45

(1H, д, $^4J = 1.5$, H-3'); 8.21 (1H, с, H-5); 8.39 (1H, д, $^3J = 8.3$, H-6'); 9.96 (1H, с, NH). Элементный анализ: $C_{15}H_8ClMgN_5O_6$. Найдено, %: С 43.59; Н 1.93; N 16.86. Вычислено, %: С 43.52; Н 1.95; N 16.92.

Магнийевый комплекс 6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (4fMg).

Получают по аналогичной методике из соединения **4f**. Твердое вещество желтого цвета. Выход 63%. Т.пл. $> 300^\circ\text{C}$. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3475, 3385 (NH_2); 1585 (COO^-). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 416 (15050). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 536 (4.47). Спектр ЯМР ^1H : δ , м. д., (J , Гц): 5.97 (2H, с, NH_2); 6.67 (1H, д, $J = 8.3$, H-3'); 7.04 (1H, д, д, $^3J = 8.3$, $^4J = 2.8$, H-4'); 7.66 (1H, с, H-5); 8.04 (1H, д, $J = 2.8$, H-6'). Элементный анализ: $C_{13}H_6Cl_2MgN_4O_3$. Найдено, %: С 43.17; Н 1.70; N 15.45. Вычислено, %: С 43.20; Н 1.67; N 15.50.

Магнийевый комплекс 6-амино-2-(5-анилиносulфонил-2-гидрокси)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (4lMg).

Получают по аналогичной методике из соединения **4l**. Твердое вещество желтого цвета. Выход 62%. Т.пл. $= 297^\circ\text{C}$ (с разл.). ИК спектр: ν , см^{-1} : 3460, 3370 (NH_2); 1570 (COO^-), 1375, 1160 ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 404 (19600). Спектр флуоресценции в EtOH, λ_{max} , нм (ϕ^{fl} , %): 487 (7.80). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$): δ , м. д., (J , Гц): 6.02 (2H, с, NH_2); 6.63 (1H, д, $^3J = 8.3$, H-3'); 6.94 (1H, т, $^3J = 8.3$, H-4''); 7.11 (4H, м, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''); 7.35 (1H, д, д, $^3J = 8.3$, $^4J = 1.5$, H-4'); 7.69 (1H, с, H-5); 8.56 (1H, д, $^4J = 1.5$, H-6'); 9.93 (1H, с, SO_2NH). Элементный анализ: $C_{19}H_{12}ClMgN_5O_5S$. Найдено, %: С 47.21; Н 2.55; N 14.40; S 6.57. Вычислено, %: С 47.33; Н 2.51; N 14.53; S 6.65.

Цинковый комплекс 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (4bZn)

К нагретой до кипения суспензии 0.12 г (0.40 ммоль) соединения **4b** в 30 мл этанола прибавляют раствор 0.22 г (1.00 ммоль) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл этанола, содержащий 0.5 мл ледяной уксусной кислоты. Полученную суспензию перемешивают при кипении 40 минут, затем охлаждают. Выпавший

осадок отфильтровывают и сушат под вакуумом. Получают твердое вещество желтого цвета с выходом 56%. Т.пл. $> 300^{\circ}\text{C}$. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3455, 3340 (NH_2); 1605 (COO^-). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 414 (15430). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{DMSO-}d_6$): δ , м. д., (J , Гц): 5.96 (2H, с, NH_2); 6.63 (1H, д. т, $^3J = 7.7$, $^4J = 2.3$, H-5'); 6.87 (1H, д. д, $^3J = 7.7$, $^4J = 2.3$, H-3'); 7.16 (1H, д. т, $^3J = 7.7$, $^4J = 2.3$, H-4'); 7.76 (1H, с, H-5); 8.05 (1H, д. д, $^3J = 7.7$, $^4J = 2.3$, H-6'). Элементный анализ: $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ClN}_4\text{O}_3\text{Zn}$. Найдено, %: C 42.32; H 1.85; N 15.04. Вычислено, %: C 42.42; H 1.92; N 15.22.

Цинковый комплекс 6-амино-2-(2-гидрокси-4-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (4dZn)

Получают по аналогичной методике из соединения **4d**. Твердое вещество оранжевого цвета. Выход 92%. Т.пл. $> 300^{\circ}\text{C}$. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3470, 3380 (NH_2); 1560 (COO^-); 1520, 1340 (NO_2). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 440 (14970). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{DMSO-}d_6$): δ , м. д., (J , Гц): 6.11 (2H, с, NH_2); 7.33 (1H, д.д, $^3J = 7.8$, $^4J = 2.3$, H-5'); 7.51 (1H, д, $^4J = 2.3$, H-3'); 7.81 (1H, с, H-5); 8.28 (1H, д, $^3J = 7.8$, H-6'). Элементный анализ: $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{ClN}_5\text{O}_5\text{Zn}$. Найдено, %: C 37.63; H 1.52; N 16.83. Вычислено, %: C 37.80; H 1.46; N 16.95. Масс-спектр высокого разрешения: Найдено: m/z (ESI), 433.9241 $[\text{M} + \text{Na}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{ClN}_5\text{O}_5\text{Zn}$. Вычислено: $[\text{M} + \text{Na}]$ 433.9246.

Цинковый комплекс 6-амино-2-(5-анилиносulьфонил-2-гидрокси)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (4lZn).

Получают по аналогичной методике из соединения **4l**. Твердое вещество желтого цвета. Выход 54%. Т.пл. $> 300^{\circ}\text{C}$. ИК спектр: ν , см^{-1} : 3445, 3365 (NH_2); 1560 (COO^-), 1375, 1160 ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$). ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ): 414 (17250). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{DMSO-}d_6$): δ , м. д., (J , Гц): 6.12 (2H, с, NH_2); 6.75 (1H, д, $^3J = 8.3$, H-3'); 6.96 (1H, т, $^3J = 8.3$, H-4''); 7.11 (2H, д.д, $^3J = 7.7$, $^4J = 1.5$, H-2'', H-6''); 7.19 (2H, т, $^3J = 8.3$, H-3'', H-5''); 7.39 (1H, д.д, $^3J = 7.7$, $^4J = 1.5$, H-4'); 7.78 (1H, с, H-5); 8.55 (1H, д, $^4J = 1.5$, H-6'); 9.94 (1H, с, SO_2NH). Элементный анализ:

$C_{19}H_{12}ClN_5O_5SZn$. Найдено, %: C 43.54; H 2.33; N 13.33; S 6.10. Вычислено, %:
C 43.61; H 2.31; N 13.38; S 6.13.

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 *о*- и *п*- 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Woessner G., Goeller G., Rieker. J., Hoier H., Stezowski J.J., Daltrozso E., Neuteiter M., Kramer H.E.A. Ultraviolet Stabilizers of the 2-(Hydroxyphenyl)benzotriazole Class – Influence of the Solvent on the Absorption Spectra and Photochemical Deactivation Mechanism // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 3629-3636.
2. Novel Process: пат. US2012/0302760A1 США. №13/521761; заявл. 13.01.2011; опубл. 29.11.2012.
3. Benzotriazoles Containing Phenyl Groups Substituted by Heteroatoms and Compositions Stabilized Therewith: пат. US6800676B2 США. №10/075837; заявл. 13.02.2002; опубл. 6.10.2004.
4. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры – 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1984. 336 с.
5. Ueda S., Su M., Buchwald S.L. Highly N²-Selective Palladium-Catalyzed Arylation of 1,2,3-Triazoles // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50. P. 8944-8947.
6. Moor O.D., Dorgan C.R., Johnson P.D., Lambert A.G., Lecci C., Maillol C., Nugent G., Poignant S.D., Price P.D., Pye R.J., Storer R., Tinsley J.M., Vickers R., Well R., Wilkes F.J., Wilson F.X., Wren S.P., Wynne G.M. Discovery and SAR of 2-arylbenzotriazoles and 2-aryllindasoles as potential treatments for Duchenne muscular dystrophy // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2011. Vol. 21. P. 4828-4831.
7. Benzotriazoles Derivatives and Fluorescence-Emitting Reagents Thereof: пат. EP89906434 Европа. №418386; заявл. 25.05.1989; опубл. 21.11.1991.
8. Carofiglio T., Solari E., Floriani C. UV Stabilizers Bonded to Transition Metals: Synthesis and X-ray Structure of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole-Oxovanadium(IV) and -Dioxomolybdenum(VI) Complexes // Polyhedron. 1996. Vol. 15. P. 4435-4440.
9. Refat M.S. Synthesis, Spectroscopic Characterization, Thermal, and Photostability Studies of 2-(2'-Hydroxy-5'-phenyl)-5-aminobenzotriazole Complexes // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. Vol. 102. P. 1095-1103.

10. Steiner E., Schetty G. Über die Natur vonSchwermetallkomplexen aus 2-(2-Hydroxyphenyl)4-carboxy-2-*H*-napht[1.2-d]triazolen // Helv. Chim. Acta. Vol. 52. Fasc. 2. P. 380-387.
11. Li C.Y., Tsai C.Y., Lin C.H., Ko B.T. Synthesis, Structural Characterization and Reactivity of Aluminium Complexes Supported by Benzotriazole Phenoxide Ligands: Air-stable Alumoxane as an Efficient Catalyst for Ring-opening Polymerization of L-lactide // Dalton Trans. 2011. Vol. 40. P. 1880-1887.
12. Phenol-Heterocyclic Ligands, Metal Complexes, and Their Uses as Catalysts: пат. WO 2006/066126 АЗ международная публикация. №US2005/045766; заявл. 16.12.2005; опубл. 22.06.2006.
13. Tai W.J., Li C.Y., Lin P.H., Li J.Y., Chen M.J., Ko B.T. Synthesis and Characterization of Aluminium Complexes Based on Amino-benzotriazole Phenoxide Ligand: Luminescent properties and Catalysis for Ring-opening Polymerization // Appl. Organometal. Chem. 2012. Vol. 26. P. 518-527.
14. Li C.Y., Wu C.R, Liu Y.C, Ko B.T. Trimetallic Magnesium Complexes Bearing Amine-bis(benzotriazole phenolate) Derivatives as Bifunctional Catalysts for Ring-opening Polymerization and CO₂/epoxide Coupling // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. P. 9628-9630.
15. Highly-Fluorescent and Photo-Stable Chromophores for Enhanced Solar Harvesting Efficiency: пат. WO2013/049062A2 международный. №US2012/057118; заявл. 25.09.2012; опубл. 04.04.2013.
16. Compound Having Benzotriazole Ring Structure and Organic Electroluminescent Element: пат. EP2409974A1 Европа. №10753565.0; заявл. 17.03.2010; опубл. 25.01.2012.
17. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия: учеб. пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 487 с.

18. Rosevar J., Wilshire J.F.K. Preparation of Some 2-(2'-H-Benzotriazole-2'-yl)phenol Ultraviolet Absorbers: Application of the Transalkylation Reaction // Aust. J. Chem. 1985. Vol. 38. P. 1163-1176.
19. Koutsimpelis A.G., Screttas C.G., Igglessi-Markopoulou O. Synthesis of New Ultraviolet Light Absorbers Based on 2-Aryl-2H-Benzotriazoles // Heterocycles. 2005. Vol. 65. № 6. P. 1393-1401.
20. Liu G.B., Zhao H.Y., Yang H.J., Gao X., Li M.K., Thiemann T. Preparation of 2-Aryl-2H-benzotriazoles by Zink-Mediated Reductive Cyclization of o-Nitrophenylazophenols in Aqueous Media without the Use of Organic Solvents // Adv. Synth. Catal. 2007. Vol 349. P. 1637-1640.
21. 2-Hydroxyphenylbenzotriazole compounds and the use thereof: пат. 0363839A1 Европа. №89118582.9; заявл. 06.10.1989; опубл. 18.04.1990. Bulletin 90/16.
22. Method for Preparing 2-(2-Hydroxyphenyl)-2H-Benzotriazole: пат. US6559316B2 США. №10/220736; заявл. 15.01.2002; опубл. 6.05.2003.
23. Process for the Manufacture of 2-(2-Hydroxyphenyl)-Benzotriazole-1 Oxides: пат. 1451410 Великобритания. №10844/76; заявл. 26.11.1974; опубл. 06.10.1976.
24. Kuila D., Huang S. Gas-phase Studies on Reductive Cyclization to a Benzotriazole Derivative from its Precursors By Liquid Chromatography/Thermabeam Tandem Mass Spectrometry // Org. Mass. Spectrom. 1994. Vol. 29. P. 226-231.
25. Process for the manufacture of 2-(2'-Aminoaryl)-4:5-Arylene-1:2:3-Triazole-1-Oxides: пат. 944843 Великобритания. №8985/60; заявл. 14.03.1960; опубл. 18.12.1963.
26. Wilshire J.F.K. The Reaction of Some o-Nitroazobenzenes with Hydroxylamine // Aust. J. Chem., 1988. Vol. 41. P. 617-622.
27. Sparatore A., Sparatore F. Synthesis and preliminary pharmacological investigation of some 2-[4-(dialkylaminoalkoxy)phenyl]benzotriazoles and their N-oxides // Il Farmaco. 1998. Vol. 53. P. 102-112.

28. 5-Chloro-2-(2'-Hydroxy-5'-tert-Octyl-Phenyl)Benzotriazole and Polypropylene Stabilized Therewith: пат. 4089839 США. №693568; заявл. 07.06.1976; опубл. 16.05.1978.
29. Method of preparing 2-phenylbenzotriazoles: пат. 0380840A1 Европа. №89302269.9; заявл. 07.03.1989; опубл. 08.08.1990. Bulletin 90/32.
30. Process for preparation of benzotriazole derivatives: пат. EP0794179A1 Европа. №97200516.9; заявл. 21.02.1997; опубл. 10.09.1997. Bulletin 1997/37.
31. Method of preparing 2-phenylbenzotriazoles and 2-phenylbenzotriazole-N-oxides: пат. 0263905A1 Европа. №86309122.9; заявл. 21.11.1986; опубл. 20.04.1988. Bulletin 88/16.
32. Method of preparing 2-phenylbenzotriazoles and 2-phenylbenzotriazole-N-oxides: пат. 0259530B1 Европа. №86307057.9; заявл. 12.09.1986; опубл. 16.03.1988. Bulletin 88/11.
33. Farkas R., Törincki M., Kolonits P., Alonso O.J., Novak L. One-Pot Synthesis of Benzotriazoles and Benzotriazole 1-Oxides by Reductive Cyclization of o-Nitrophenylazocompounds with Benzyl Alcohol // Heterocycles. 2009. Vol. 78. № 10. P. 2579-2588.
34. Rosevear J., Wilshire J.F.K. Preparation of Some 2-(Methoxyphenyl)-2H-benzotriazoles and the Corresponding Hedroxyphenyl Compounds // Aust. J. Chem. 1987. Vol 40. P. 1663-1673.
35. Farkas R., Lhiaubet-Vallet V., Corbera J., Törincki M., Gorchs O., Trullas C., Jimenez O., Miranda M.A., Novak L. Synthesis of New 2-(2'-Hydroxyaryl)benzotriazoles and Evaluation of Their Photochemical Behaviour as Potential UV-Filters // Molecules. 2010. Vol. 15. P. 6205-6216
36. UV/Visible Light Absorbers for Ophthalmic Lens Materials: пат. US8262947B2 США. №12/830087; заявл. 02.07.2010; опубл. 11.09.2012.
37. Cadogan J.I.G., Cameron-Wood M., Mackie R.K., Searle R.J.G. The Reactivity of Organophosphorus Compounds. Part XIX. Reduction of Nitro-compounds by

Triethyl Phosphite: a Convenient New Route to Carbazoles, Indoles, Indazoles, Triazoles, and Related Compounds // J. Chem. Soc. 1965. P. 4831-4837.

38. Kim B.H., Kim S.K., Lee Y.S., Jun Y.M., Baik W., Lee B.M. Reductive Cyclization of o-Nitrophenylazobenzenes to 2-Aryl-2H-benzotriazoles by SmI_2 // Tetrahedron Lett. 1997. Vol. 38. № 48. P. 8303-8306.

39. Kim B.H., Lee Y.S., Kwon W., Jin Y., Tak J.A., Jun Y.M., Baik W., Lee B.M. 2-Bromo-2-Nitropropane/Zn Promoted Reductive Cyclizations of Ortho-Carbonyl, Imino, or Azo Substituted Nitrobenzenes // Heterocycles. 1998. Vol. 48. № 12. P. 2581-2592.

40. Baik W., Park T.H. Reductive Cyclization of o-Nitrophenylazo Dyes Using Bakers' Yeast in NaOH Solution. A New Synthesis of 2-Aryl-2H-benzotriazoles and Their 1-Oxides // J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. P. 5683-5685.

41. Baik W., Yoo C.H., Koo S., Kim H., Hwang Y.H., Kim B.H., Lee S.W. Photostimulated Reductive Cyclization of o-Nitrophenylazo Dyes Using Sodium Hydroxide in Isopropyl Alcohol. A New Synthesis of 2-Aryl-2H-Benzotriazoles // Heterocycles. 1999. Vol. 51. № 8. P. 1779-1783.

42. Kim B.H., Lee D.B., Kim D.H., Han R., Jun Y.M., Baik W. Electrochemical Synthesis of 2-Aryl-2H-Benzotriazoles and Their N-Oxides by Controlled Potential Cathodic Electrolysis // Heterocycles. 2000. Vol. 53. № 4. P. 841-850.

43. Zincke Th., Lawson A.Th. Untersuchungen über Orthoamidoazoverbindungen und Hydrazimidoverbindungen. II // Ber. 1887. Bd. 20. S. 1176-1183.

44. Balli H., Gunzenhauser S. Valenzisomerisierungsversuche an substituierten 2-Phenyl-4-phenylazo-benzotriazolen: Grenzen der Boulton-Katritzky-Umlagerung // Helv. Chim. Acta. 1978. Vol. 61. Fasc. 7. S. 2628-2645.

45. Terpuogova M.P., Amosov Yu.I., Kotlyarevskii I.L. Synthesis of benzotriazoles // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. 1982. Vol. 31. Issue 5. P. 1040-1042.

46. Dyll L.K. Oxidative Cyclizations. V. The Oxidation of ortho-Substituted Benzenamines with Lead(IV) Tetraacetate // Aust. J. Chem. 1979. Vol. 32. P. 643-651.
47. Beletskaya I.P., Davydov D.V., Moreno-Mañas M. Pd- and Cu-catalyzed selective Arylation of Benzotriazole by Diaryliodonium salts in Water // Tetrahedron Lett. 1998. Vol 39. P. 5621-5622.
48. Beletskaya I.P., Davydov D.V., Moreno-Mañas M. Pd- and Cu-catalyzed selective Arylation of Benzotriazole // Tetrahedron Lett. 1998. Vol 39. P. 5617-5620.
49. Sapozhnikov O.Yu., Dutov M.D., Kachala V.V., Shevelev S.A. Consecutive substitution for three nitro groups in 1,3,5-nitrobenzene under the action of benzotriazole and other nucleophiles // Mendeleev Commun. 2002. Vol. 12. № 6. P. 231-232.
50. Zhao J., Song T., Zhu S., Xu L. Solvent controlled regioselective reaction of 1,2,3-benzotriazole (BtH) with pentafluorobenzene derivatives // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. P. 910-914.
51. Kamel M., Ali M.I., Kamel M.M. Studies in the Benzotriazole Series-III: Condensation of 2,4-Dinitrochlorobenzene with benzotriazole derivatives // Tetrahedron. 1967. Vol. 23. P. 2863-2868.
52. Cerrada M.L., Elguero J., Fuente J., Pardo C., Ramos M. Synthesis of p-Nitrophenylazoles by Phase Transfer Catalysis Without Solvent // Synth. Commun. 1993. Vol. 23. № 14. P. 1947-1952.
53. DeFusco A.A., Strauss M.J. Displacement-Cyclization Reactions of Mono-substituted Hydrazines With Chloronitrobenzenes and Chloronitropyrimidines. New Routes to 8-Azapurine and Benzopyrazole Derivatives // J. Heterocyclic Chem. 1981. Vol. 18. P. 351-355.
54. Electroluminescent Metal Complexes With Triazoles: пат. US7928242B2 США. №12/086646; заявл. 18.12.2006; опубл. 19.04.2011.
55. Dyll L.K. Oxidative Cyclizations. VII: Cyclization of 2-Substituted Anilines with Alkaline Hypohalite // Aust. J. Chem. 1984. Vol. 37. P. 2013-2026.

56. Mallory F.B., Wood C.S. Furazan Oxides. II. Evidence for Equilibria of Benzofurazan Oxides with o-Dinitrosobenzenes // J. Org. Chem. 1962. Vol. 27. P. 4109-4111.
57. Niclas H.J., Göhrmann B. A Novel Synthetic Route to 2-Aryl-2H-Benzotriazole 1-Oxides // Synth. Commun. 1989. Vol. 19. № 11&12. P. 2141-2149.
58. Santa Maria D., Claramunt R.M., Bobosik V., Carmen Torralba M., Rosario Torres M., Alkorta I., Elguero J. Synthesis and structural study of 2-arylbenzotriazoles related to Tinuvin // Tetrahedron. 2013. Vol. 69. P. 3027-3038
59. Evans N.A. New Synthesis of Benzotriazole Photostabilizers // Aust. J. Chem. 1981. Vol. 34. P. 691-695.
60. Houghton P.G., Pipe D.F., Rees C.W. Intramolecular Reaction Between Nitro and Carbodi-imide Groups; A New Synthesis of 2-Arylbenzotriazoles // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1985. P. 1471-1479.
61. Hall J.H., Dolan F.W. 2-Azidoazobenzenes. 3. Kinetics of the Thermal Decomposition to Give 2-Arylbenzotriazoles // J. Org. Chem. 1978. Vol. 43. P. 4608-4612.
62. Ohana T., Koga Y. Intermediates in photolyses of 2,2'-diazidoazobenzene and 2-azidoazobenzene in low-temperature matrices // Spectrochim. Acta, Part A. 1998. Vol. 54. P. 411-418.
63. Zanirato P. The Reaction of Organic Azides with Boron Trichloride: A New Simple Route for the Production of Fused Heterocycles Containing Nitrogen // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983. Issue 19. P. 1065-1067.
64. Sukumaran K.B., Satish S., George M.V. Photochemical and Thermal Transformations of Azomethine Imines // Tetrahedron. 1974. Vol. 30. P. 445-450.
65. Process for the Preparation of Benzotriazoles: пат. WO02/24668A1 международная публикация. №EP01/10478; заявл. 11.09.2001; опубл. 28.03.2002.

66. Skrabal P., Hohl-Blumer M. Aspects of Cyclization Reactions of 2,2'-Diaminoazobenzene and 1,2-Bis(2-aminophenylazo)benzene Macrocyclic Aza Compounds // *Helv. Chim. Acta*. 1976. Vol. 59. Fasc. 8. P. 2906-2914.
67. Amiet R.G. Benzotriazole Photostabilizers: Nitration of Tinuvin P // *Aust. J. Chem.* 1989. Vol. 42. P. 447-450.
68. Станкавичюс А.П., Терентьев П.Б., Болотин В.А., Лашин В.В., Рахими И.М. Синтез 5-гидрокси-4-нитрозобензотриазолов, 6-гидрокси-7-нитрозоиндазолов и расщепление их в β -триазолил- и β -пиразолилакриловые кислоты // *Хим. Гетероцикл. Соед.* 1988. № 4. С. 491-498.
69. Kamel M.M., Hamid M.M.A., Kamel M. Synthese von Benzo-vis-triazolen und Imidazo-benzotriazol- Derivaten // *Liebigs Ann. Chem.* 1971. Bd. 746. S.76-80.
70. Fries K. Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphtalin // *Liebigs Ann. Chem.* 1927. Bd. 454. S. 121-324.
71. Fries K., Roth E. Untersuchungen in der Reihe des N-Phenyl-pseudoazimidobenzols // *Liebigs Ann. Chem.* 1912. Bd. 389. S. 318-344.
72. Shiozawa T., Muraoka K., Nukaya H., Ohe T., Sawanishi H., Oguri A., Wakabayashi K., Sugimura T., Terao Y. Chenical Synthesis of a Novel Aromatic Amine Mutagen Isolated from Water of the Nishitakase River in Kyoto and a Possible Route of Its Formation // *Chem. Res. Toxicol.* 1998. Vol. 11. P. 375-380.
73. Shiozawa T., Suyama K., Nakano K., Nukaya H., Sawanishi H., Oguri A., Wakabayashi K., Terao Y. Mutagenic Activity of 2-Phenilbenzotriazole Derivatives Related to a Mutagen, PBTA-1, in river water // *Mutat. Res.* 1999. Vol. 442. P. 105-111.
74. Mallory F.B., Wood C.S., Hurwitz B.M. Furazan Oxides. IV. Extensions of the Scope of the Haloalkoxy Substitution Reaction // *J. Org. Chem.* 1964. Vol. 29. P. 2605-2609.
75. 5-Sulfonyl-Substituted Benzotriazole UV-Absorbers and Stabilized Compozitions: пат. WO92/14717 международная публикация. №US92/01081; заявл. 11.02.1992; опубл. 03.09.1992.

76. Process for Sulfur-Containing Derivatives of Hydroxyphenylbenzotriazoles: пат. 5410071 США. №197905; заявл. 17.02.1994; опубл. 25.04.1995.
77. 2-Phenyl-1,2,3-Benzotriazoles for UV Radiation Absorbance: пат. WO2011/086124A1 международная публикация. №EP2011/050392; заявл. 13.01.2011; опубл. 21.07.2011.
78. Artamonov G.L., Perevalov V.P. Diazotization of 6-Amino-2-phenyl-7-chloro-2H-benzotriazole-4-carboxylic Acid and Transformations of the Resulting Diazo Compounds // Russian Journal of General Chemistry. 2004. Vol. 74. № 11. P. 1763-1765.
79. Artamonov G.L., Perevalov V.P. Novel Synthesis for 4-Hydroxy-2-phenyl-2H-benzotriazoles // Chem. Heterocycl. Comp. 2004. Vol. 40. № 4. 534-535.
80. Method for Synthesizing Benzotriazole: пат. US7655805B2 США. №12/081983; заявл. 24.04.2008; опубл. 02.02.2010.
81. Ultraviolet Light Absorbing Ketones of 2-(2-Hydroxyphenyl)benzotriazole: пат. US7847103B2 США. №12/286921; заявл. 04.10.2008; опубл. 07.12.2010.
82. 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzotriazoles Used as U.V. Stabilizers: пат. WO99/23093 международная публикация. №EP98/06654; заявл. 22.10.1998; опубл. 14.05.1999.
83. 2,2'-Bis(6-Benzotriazolylphenol) Compounds, Ultraviolet Absorbers Comprising the Same, Copolymers Containing the Same, and Polymer Compositions Containing the Same: пат. EP0924203A1 Европа. №9891951.0; заявл. 07.05.1998; опубл. 23.06.1999. Bulletin 1999/25.
84. s-(2'-Hydroxyphenyl)Benzotriazoles Containing a 2,4-Imidazolidinedione Group and Process for Their Preparation: пат. WO99/37638 международная публикация. №EP99/00345; заявл. 25.01.1999; опубл. 29.06.1999.
85. Novel Mercaptobenzimidazole Substituted Benzotriazole UV Absorber and Process for Preparation Thereof: пат. WO2007/036948 международная публикация. №IN2005/000374; заявл. 22.11.2005; опубл. 05.04.2007.

86. Lefedova O.V., Nemtseva M.P. 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole and Its Hydrogenation Products in Polystyrene Stabilization // Russ. J. Appl. Chem. 2012. Vol. 85. № 7. P. 1128-1132.
87. Amiet R.G., Evans N.A., Wynne P.M. Photooxidation of 2-Phenylbenzotriazoles // Aust. J. Chem. 1989. Vol. 42. P. 441-445.
88. Angeloni A.S., Ceré V., Dal Monte D., Sandri E. 5-Oximinobenzo-2,1,3-oxadiazole-4-one Derivatives Rearrangement and Geometric Isomerism // Tetrahedron. Vol. 28. P. 303-314.
89. Fieser L.F., Ames M.A. A Comparison of Heterocyclic Systems with Benzene II. Reduction Potentials of Quinones Containing the Pyridine, Imidazole, Triazole and Thiophene Rings // J. Am. Chem. Soc. 1927. Vol. 49. P. 2604-2617.
90. Самсонов В.А., Володарский Л.Б., Королев В.Л., Хисамутдинов Г.Х. Изучение взаимодействия 4-аминобензофуразана с солями арилдиазония // Хим. Гетероцикл. Соед. 1994. № 10. С. 1432-1438.
91. Sung C.Y., Li C.Y., Su J.K., Chen T.Y., Lin C.H., Ko B.T. Zinc and Magnesium Complexes Incorporated by Bis(amine) Benzotriazole Phenoxide Ligand: Synthesis, Characterization, Photoluminescent Properties and Catalysis for Ring-opening Polymerization of Lactide // Dalton Trans. 2012, Vol. 41. P. 953-961.
92. Tomkute-Luksiene D., Keruckas J., Malinauskas T., Simokaitiene J., Getautis V., Grazulevicius J.V., Volyniuk D., Cherpak V., Stakhira P., Yashchuk V., Kosach V., Luka G., Sidaravicius J. 2-Phenyl-1,2,3-benzotriazole Ir(III) Complexes with Additional Donor Fragment for Single-layer PhOLED Devices // Dyes and Pigments. 2013. Vol. 96. P. 278-286.
93. Machura B., Wolff M., Kruszynski R., Kusz J. Novel Oxorhenium Complexes with 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazolato Ligand. X-ray Studies, Spectroscopic Characterization and DFT Calculations // Polyhedron. 2009. Vol. 28. P. 1211-1220.
94. Артамонов Г.Л. Синтез и свойства замещенных 2-фенил-2H-бензотриазол-4-карбоновых кислот: дис. ... канд. хим. наук. М., 2004. 138 с.

95. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 [База данных]. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения: 28.08.2015).
96. Желтов А.Я., Перевалов В. П. Основы теории цветности органических соединений: учебное пособие для ВУЗов по специальности «Химическая технология органических веществ». - Москва: РХТУ, 2012. 347 с.
97. Maiti N., Pal S., Chattopadhyay S. Reaction of 2-(Phenylazo)aniline with Na_2PdCl_4 : Formation of a 2-(Phenylazo)imino Complex of Bivalent Palladium // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40. P. 2204-2205.
98. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей: Учеб. для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. 592 с.
99. Сиггиа С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам: Пер. с англ. – М.: Химия, 1983. 672 с.
100. Ross W.C.J., Warwick G.P. Aryl-2-halogenoalkylamines. Part XVII. The Ultraviolet Absorption Spectra of Some 2-Di-(2-chloroethyl)aminoazobenzenes in Neutral and Acidic Ethanol Solutions // J. Chem. Soc. 1956. P. 1719-1724.
101. Chmátal V., Poskočil J., Allan Z.J. Aromatische Diazo- und Azoverbindungen XXX. Über die Ultravioletten Spektren und die Koplanarität der Derivate des 2-Phenyl-naphtho-[1,2]triazols // Collect. Czech. Chem. Commun. 1959. Vol. 24. P. 494-502.
102. Lippert E. Spektroskopische Untersuchung der Fluoreszenz von Nitroverbindungen // Z. Phys. Chem. 1954. Bd. 2. S. 328-335
103. Greenwood R.J., Mackay M.F., Wilshire J.F.K. Structure of an Ultraviolet Absorber: 2-(3'-t-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazole // Aust. J. Chem. 1992. Vol. 45. P. 965-968.
104. Lewanowicz A., Baert F. 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}$ // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1994. Vol. C50. P. 801-803.
105. Woessner G., Goeller G., Kollat P., Stezowski J.J., Hauser M., Klein U.K.A., Kramer H.E.A. Photophysical and Photochemical Deactivation Processes of

Ultraviolet Stabilizers of the (2-Hydroxyphenyl)benzotriazole Class // J. Phes. Chem. 1984. Vol. 88. P. 5544-5550.

106. Исакова О.П., Тарасевич Ю.Ю. Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета Origin. Учебно-методическое пособие. – Астрахань, 2007. 67 с.

107. Franceschi F., Guardigli M., Solari E., Floriani C., Chiesi-Villa A., Rizzoli C. Designing Copper(I) Photosensitizers for the Norbornadiene-Quadricyclane Transformation Using Visible Light: An Improved Solar Energy Storage System // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36. P. 4099-4107.

108. Мишенина Л.Н., Шелковников В.В. Справочные материалы по химии: учеб.-мет. пособие. – 2-е изд., доп. и перераб. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. 89 с.

109. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений: Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов и хим.-технол. спец. вузов/Под ред. Н.А. Костроминой. – М.: Высш. шк., 1990. 432 с.

110. Михейкин И.Д., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. Изучение методами электронного парамагнитного резонанса и оптической спектроскопии мест локализации катионов переходных металлов в синтетических цеолитах // Успехи химии. 1972. Т. XLI. Вып. 5. С. 909-939.

111. Болотин Б.М. Органические люминофоры с аномально большим сдвигом стокса // Хим. Пром. Сегодня. 2014. № 1. С. 18-24.

112. Demchenko A.P. The Problem of Self-calibration of Fluorescence Signal in Microscale sensor systems // Lab Chip. 2005. Vol. 5. P. 1210-1223.

113. Xu Z., Xiao Y., Qian X., Cui J., Cui D. Ratiometric and Selective Fluorescent Sensor for Cu^{II} Based on Internal Charge Transfer (ICT) // Org. Lett. 2005. Vol. 7. № 5. P. 889-892.

114. Beck M., Magypal I. Chemistry of Complex Equilibria. – NY: John Wiley and Sons, 1990. 402 p.

115. Nad S., Kumbhakar M., Pal H. Photophysical Properties of Coumarin-152 and Coumarin-481 Dyes: Unusual Behaviour in Nonpolar and in Higher Polarity Solvents // J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 107. P. 4808-4816.
116. Demas J.N., Crosby G.A. The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. A review // J. Phys. Chem. 1971. Vol. 75. № 8. P. 991-1024.
117. Belyakov P.A., Kadentsev V.I., Chizhov A.O., Kolotyrkina N.G., Shashkov A.S., Ananikov V.P. Mechanistic Insight into Organic and Catalytic Reactions by Joint Studies Using Mass Spectrometry and NMR Spectroscopy // Mendeleev Commun. 2010. Vol. 20. P. 125-131.
118. Fischer P. Ueber *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure und α -*o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure // Chem. Ber. 1891. Bd. 24. Issue 2. S. 3185-3197.
119. Merian E. Über Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe einfacher Nitro-Farbstoffe // Angew. Chem. 1960. Bd. 72. S. 766-770.
120. Williams R.T. 5-Amino-2-hydroxybenzenesulphonamide // J. Chem. Soc. 1942. P. 708-709.

Приложение 1

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в кристалле 6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлор)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4f**)

связь	d, Å	угол	ω , град
Cl(1)-C(5)	1.7165(15)	N(2)-N(1)-C(1)	103.18(12)
Cl(2)-C(11)	1.7413(18)	N(3)-N(2)-N(1)	117.07(12)
N(1)-N(2)	1.3395(18)	N(3)-N(2)-C(7)	122.28(12)
N(1)-C(1)	1.351(2)	N(1)-N(2)-C(7)	120.65(13)
N(2)-N(3)	1.3326(18)	N(2)-N(3)-C(6)	102.35(12)
N(2)-C(7)	1.4196(19)	C(4)-N(4)-H(1)	114.1(16)
N(3)-C(6)	1.3471(19)	C(4)-N(4)-H(2)	113.0(13)
N(4)-C(4)	1.395(2)	H(1)-N(4)-H(2)	110(2)
N(4)-H(1)	0.84(2)	C(13)-O(2)-H(3)	111.8(16)
N(4)-H(2)	0.89(2)	C(8)-O(3)-H(1A)	110.8(17)
O(1)-C(13)	1.2105(19)	N(1)-C(1)-C(6)	107.72(13)
O(2)-C(13)	1.319(2)	N(1)-C(1)-C(2)	131.59(14)
O(2)-H(3)	0.89(3)	C(6)-C(1)-C(2)	120.69(14)
O(3)-C(8)	1.348(2)	C(3)-C(2)-C(1)	116.81(13)
O(3)-H(1A)	0.85(3)	C(3)-C(2)-C(13)	118.65(14)
C(1)-C(6)	1.414(2)	C(1)-C(2)-C(13)	124.52(14)
C(1)-C(2)	1.418(2)	C(2)-C(3)-C(4)	123.82(14)
C(2)-C(3)	1.366(2)	C(2)-C(3)-H(3B)	114.1(11)
C(2)-C(13)	1.488(2)	C(4)-C(3)-H(3B)	122.1(12)
C(3)-C(4)	1.427(2)	C(5)-C(4)-N(4)	122.38(14)
C(3)-H(3B)	0.99(2)	C(5)-C(4)-C(3)	119.25(14)
C(4)-C(5)	1.384(2)	N(4)-C(4)-C(3)	118.28(14)
C(5)-C(6)	1.414(2)	C(4)-C(5)-C(6)	118.52(13)
C(7)-C(12)	1.391(2)	C(4)-C(5)-Cl(1)	121.85(12)
C(7)-C(8)	1.407(2)	C(6)-C(5)-Cl(1)	119.63(11)
C(8)-C(9)	1.390(2)	N(3)-C(6)-C(5)	129.40(14)
C(9)-C(10)	1.374(3)	N(3)-C(6)-C(1)	109.69(13)
C(9)-H(9A)	0.87(2)	C(5)-C(6)-C(1)	120.91(14)
C(10)-C(11)	1.388(3)	C(12)-C(7)-C(8)	121.06(15)
C(10)-H(10A)	0.95(2)	C(12)-C(7)-N(2)	118.16(14)
C(11)-C(12)	1.379(2)	C(8)-C(7)-N(2)	120.77(14)
C(12)-H(12A)	0.92(2)	O(3)-C(8)-C(9)	117.77(16)
O(1S)-C(1S)	1.437(2)	O(3)-C(8)-C(7)	124.50(15)

O(1S)-H(4)	0.81(2)	C(9)-C(8)-C(7)	117.73(16)
C(1S)-C(2S)	1.486(3)	C(10)-C(9)-C(8)	121.68(17)
C(1S)-H(1SA)	0.94(2)	C(10)-C(9)-H(9A)	120.2(16)
C(1S)-H(1SB)	0.95(3)	C(8)-C(9)-H(9A)	118.1(16)
C(2S)-H(2SA)	1.05(3)	C(9)-C(10)-C(11)	119.54(16)
C(2S)-H(2SB)	0.97(3)	C(9)-C(10)-H(10A)	120.4(13)
C(2S)-H(2SC)	0.98(4)	C(11)-C(10)-H(10A)	120.1(13)
		C(12)-C(11)-C(10)	120.83(17)
		C(12)-C(11)-Cl(2)	119.55(14)
		C(10)-C(11)-Cl(2)	119.63(13)
		C(11)-C(12)-C(7)	119.15(16)
		C(11)-C(12)-H(12A)	121.3(13)
		C(7)-C(12)-H(12A)	119.5(13)
		O(1)-C(13)-O(2)	123.59(15)
		O(1)-C(13)-C(2)	122.60(15)
		O(2)-C(13)-C(2)	113.81(14)
		C(1S)-O(1S)-H(4)	109.2(17)
		O(1S)-C(1S)-C(2S)	110.56(17)
		O(1S)-C(1S)-H(1SA)	110.2(13)
		C(2S)-C(1S)-H(1SA)	111.5(13)
		O(1S)-C(1S)-H(1SB)	111.1(17)
		C(2S)-C(1S)-H(1SB)	110.0(17)
		H(1SA)-C(1S)-H(1SB)	103(2)
		C(1S)-C(2S)-H(2SA)	109.4(16)
		C(1S)-C(2S)-H(2SB)	110.4(18)
		H(2SA)-C(2S)-H(2SB)	108(2)
		C(1S)-C(2S)-H(2SC)	109(2)
		H(2SA)-C(2S)-H(2SC)	116(3)
		H(2SB)-C(2S)-H(2SC)	104(3)