

УДК 535.372+535.342

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ 5,6-ДИФЕНИЛ-1Н-ИМИДАЗО [1, 2-а] ИМИДАЗОЛОВ

Н. С. ПАТАЛАХА, П. Б. КУРАПОВ, И. И. ГРАНДБЕРГ, Б. А. ПРИЙМЕНКО

(Кафедра органической химии)

Изученные нами ранее имидазо[1,2-в]-1, 2,4-триазины обладают интенсивной флюоресценцией как в кристалле, так и в растворах [3, 5]. Некоторые их производные

способны генерировать в условиях лазерной накачки [4]. 9Н-имидазо[2,1-і]пурины [1] тоже отличаются интенсивной флюоресценцией. В связи с этим определенный

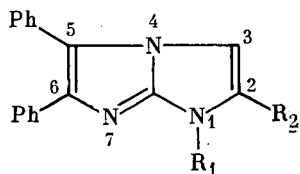
Спектрально-люминесцентные свойства замещенных 5,6-дифенил-1Н-имидазо[1,2-а]имидазолов

№	Соединение		Поглощение		Испускание	
	R ₂	R ₁	i-PrOH	диоксан	i-PrOH	диоксан
			λ _{max} (lg ε)		λ _{max} (Φ _f)	
I	-Ph	-CH ₂ CH ₂ OH	276 (4,54)	288 (4,44)	408 (0,33)	—
II	-Ph	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	275 (4,34)	286 (4,33)	410 (0,30)	430 (0,20)
III	-Ph	-n-C ₆ H ₄ OCH ₃	283	292 (4,52)	400 (0,32)	410 (0,04)
IV	-n-C ₆ H ₄ CH ₃	Циклогексил	292 (4,59)	298 (4,65)	412 (0,07)	418 (0,04)
V	-n-C ₆ H ₄ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	278 (4,41)	290 (4,41)	408 (0,28)	416 (0,12)
VI	-n-C ₆ H ₄ CH ₃	-n-C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	284 (4,28)	275* 289 (4,25)	406 (0,41)	412 (0,21)
VII	-n-C ₆ H ₄ Br	-Ph	292 (4,55)	292 (4,47)* 304 (4,49)	412 (≤0,1)	434 (≤0,1)
VIII	-n-C ₆ H ₄ OCH ₃	-CH ₃	276 (4,47)	280 (4,39)	408 (0,42)	416 (0,13)
IX	-n-C ₆ H ₄ OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	275 (4,53)	283 (4,50)	415 (0,59)	422 (0,24)
X	-n-C ₆ H ₄ OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	274 (4,52)	285 (4,50)	410 (0,46)	417 (0,16)
XI	-n-C ₆ H ₄ OCH ₃	-CH ₂ Ph	274 (4,48)	286 (4,49)	414 (0,67)	420 (0,50)
XII	-n-C ₆ H ₄ OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	276 (4,49)	285 (4,46)	410 428 (0,44)	408 438 (0,19)
XIII	-n-C ₆ H ₄ OCH ₃	-Ph	281 (4,67) 295* (4,62)-	290 (4,53)	406 427* (0,47)	416 (0,25)
XIV	-n-C ₆ H ₄ OCH ₃	-n-C ₆ H ₄ CH ₃	282 (4,58)	290 (4,59)	410 (0,61)	364 394 410 (0,20)
XV	-n-C ₆ H ₄ OCH ₃	-n-C ₆ H ₄ OCH ₃	250* (4,27)- 282 (4,50)	256* (4,34)- 292 (4,61)	390* 410 425 (0,52)	394* 420 (0,27)

* Плечо.

интерес представляют спектрально-люминесцентные характеристики замещенных 1Н-имидазо[1,2-а]имидазолов — ароматической гетероциклической системы, в основе которой лежит структура, формально близкая к имидазо[1,2-в]-1,2,4-триазиину и имидазо[2,1-й]пурину.

Цель настоящей работы состоит в изучении электронных спектров поглощения и испускания, а также измерения квантовых выходов флуоресценции ряда 1,2-замещенных 5,6-дифенилимидазо[1,2-а]имидазолов в растворах при комнатной температуре.



В электронных спектрах поглощения [1,2-а]имидазолов (таблица) имеется одна интенсивная полоса поглощения в области 270—290 нм ($\lg \epsilon \sim 4,5$), состоящая из двух перекрывающихся друг друга полос, проявляющихся иногда на спектре в виде плеча или перегиба. Нам не удалось установить точное значение максимумов этих полос при снятии УФ-спектров соединений I—XV в растворах различной полярности, вероятно, из-за того, что они обусловлены переходами одного типа и примерно одинаково смещены при переходе от неполярного диоксана к более полярному изoproпанолу (таблица).

Полосы флуоресценции замещенных 1Н-имидазо[1,2-а]имидазолов расположены сразу за длинноволновой частью спектра поглощения ($\lambda_{\max} = 400 \div 420$ нм). Значение стоксова сдвига составляет 80—100 нм. Спектры флуоресценции соединений I—XV состоят из нескольких частично перекрывающихся полос испускания, проявляющихся обычно в виде плеч или перегибов (таблица).

Изученные нами замещенные 5,6-дифенил-1Н-имидазо[1,2-а]имидазолы хорошо флуоресцируют в растворах при комнатной температуре (таблица). Кван-

товый выход флуоресценции (ϕ_f) этих соединений в большей степени определяется природой заместителя в положении 2, чем в положении 1. Так, увеличение электронодонорности заместителя в положении 2 имидазольного ядра приводит к повышению ϕ_f (соединения VII и XIII; III, VI и XV). Варьирование заместителей у атома азота (положение 1) не оказывает столь заметного влияния на спектр и значение ϕ_f 1Н-имидазо[1,2-а]имидазолов (соединения VIII—XV).

При переходе от изoproпанола к 1,4-диоксану интенсивность флуоресценции снижается в 1,5—2 раза (таблица).

В ряду замещенных 5,6-дифенил-1Н-имидазо[1,2-а]имидазолов имеются соединения, обладающие высоким значением ϕ_f , которые можно рассматривать как потенциальные органические люминофоры.

Экспериментальная часть

Спектрально-люминесцентные исследования проводили при комнатной температуре на спектрофотометре Hitachi (модель ESP-3T), снабженным флуоресцентной приставкой G-3. Относительные «абсолютные» квантовые выходы флуоресценции (ϕ_f) определяли по известной методике [2]. В качестве эталона использовали раствор 10^{-5} моль/л 2-аминопиридина в 0,1 н. серной кислоте ($\phi_f = 0,6$) [2]. Измеряемая на спектрофотометре зависимость сигнала фотоумножителя и длины волны является кажущимся спектром флуоресценции, так как не является прямой мерой числа квантов, испускаемых на каждой длине волны в полосе флуоресценции. Эту зависимость необходимо было исправить для того, что получить значения, пропорциональные числу квантов в секунду на единичный интервал длин волн. Кажущийся спектр флуоресценции исправляли и получали истинный (исправленный) спектр путем умножения ординат кажущихся спектров при каждой длине волны на фактор чувствительности (s_λ) установки, включающей приемный монохроматор и фотоумножитель. Значения s_λ для спектрофотометра Hitachi ESP-3T были определены с помощью вольфрамовой лампы с известной цветовой температурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочетков Н. К., Кост А. Н., Шибаяев В. Н., Сагитовин Р. С., Кост А. А., Завьялов Ю. В. Получение замещенных имидазо[1,2-с]пиримидинов из N'-метилцитозина. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, № 12, 2766. — 2. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. — 3. Повстяной М. В., Кругленко В. П., Гачковский В. Ф. Спектры люминесценции производных имидазо[1,2-в]-1,2,4-триазиона. — Изв. вузов, сер. хим., 1979, № 1, с. 23—25. — 4. Повстяной М. В., Гри-

горянец В. В., Алиев В. А., Кругленко В. П., Федоренко А. М. Генерация конденсированных азотсодержащих систем на основе триазиона при лазерной накачке. Квантовая электроника, 1980, № 6, с. 1373—1375. — 5. Чурсинова Л. В., Повстяной М. В., Кругленко В. П., Грандберг И. И., Курапов П. Б. Электронные спектры поглощения и испускания имидазо-1,2,4-триазинов. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 5, с. 174—177.

Статья поступила 21 апреля 1983 г.

SUMMARY

The electron spectra number of imidazo [1,2-a] imidazoles were studied and discussed. The fluorescence quantum yields (ϕ_f) of this samples were measured in solutions.