

УДК 547.785.873.07:543.51

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[1,2-В]-1,2,4-ТРИАЗИНА

М. В. ПОВСТЯНОЙ, В. П. КРУГЛЕНКО, А. А. ТИМОШИН, Н. А. КЛЮЕВ,  
И. И. ГРАНДБЕРГ, Ю. Ю. СТОЙЛОВ

(Кафедра органической химии)

Ранее нами было показано [1—3, 5], что производные имидазо [1,2-в]-1,2,4-триазина (имитрины) способны генерировать лазерное излучение. Высокий КПД (до 27 %) и широкий диапазон генерации (468—618 нм) обуславливают интерес к синтезу новых представителей этого класса соединений с целью изучения взаимосвязи между их строением и генерационными характеристиками. Все новые представители имитринов (табл. 1 и 2) получены по методу, описан-

ному нами в работе [6], сущность которого заключается во взаимодействии 5,6-замещенных 3-амино-1,2,4-триазина (соединения 1—5) с  $\alpha$ -галогенкетонами. Использовались различные галогенкетоны жирного, ароматического и жирноароматического рядов. Реакция гладко протекает в спиртах, ацетоне, ДМФА с образованием целевых продуктов. Предложенный метод выгодно отличается доступностью исходных веществ, простотой эксперимента и позволяет лег-

Т а б л и ц а 1

Выходы и спектральные характеристики имидазо [1,2-в]-1,2,4-триазинов

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Выход	$\lambda_{\text{макс. ген.}} \text{ нм}$	КПД <sub>ген.</sub>	$\varphi$
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-бифенил	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	43	550	1	28
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	58	536	2	21
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-бифенил	H	64	542	3,6	58
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	м-анизил	H	66	526	11	36
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	п-анизил	CH <sub>3</sub>	40	540	24	45
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	53	525	27	41
12	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76	—	—	—
13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-бифенил	H	48	536	0,8	49
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	51	515	21	56
15	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	4-бифенил	H	59	—	—	23
16	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	4-бифенил	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	64	561	1	11
17	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	50	515	5	38
18	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	п-толил	H	54	508	8	41
19	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	58	515	8	20
20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	м-анизил	H	49	504	9	17
21	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	п-анизил	CH <sub>3</sub>	61	536	11	41
22	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	39	572	1	6
23	R <sup>1</sup> +R <sup>2</sup> =-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		2-тиенил	H	56	507	14	46
24	R <sup>1</sup> +R <sup>2</sup> =-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		4-бифенил	H	63	536	1,4	45
25	R <sup>1</sup> +R <sup>2</sup> =-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		п-толил	H	52	494	17,6	60

Пр и м е ч а н и е. Соединения 11, 12, 14, 19 очищены кристаллизацией из изопропилового спирта; соединения 9, 10, 17, 18, 20, 22 — из смеси изопропилового спирта и ДМФА в соотношении 5 : 1; соединения 6—8, 13, 15, 16, 23—25 — из водного ДМФА.

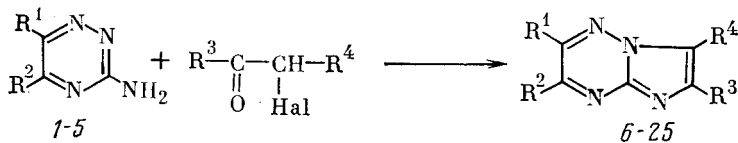


Схема 1.

ко варьировать заместители как в триазиновом, так и в имидазольном фрагментах молекулы (схема 1).

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК, ПМР и масс-спектров. В ИК-спектрах синтезированных имидазо [1, 2-в]-1, 2, 4-триазинов (соединения 6—25) отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний карбонильной ( $\nu_{\text{CO}}$  1680—1720  $\text{см}^{-1}$ ) и имино  $\nu_{\text{NH}}$  3060—3500  $\text{см}^{-1}$  групп (с учетом возможности межмолекулярной водородной связи и таутомерии), четко проявляющиеся в исходных компонентах. В спектрах ПМР соединений 8, 9, 13, 24 протон в 7-м положении бицикла проявляется в виде синглета в области 7,33—8,14 м. д. Сигналы ароматических протонов фенильных групп у соединений 6, 11, 17, 19—22 наблюдаются в области 6,80—8,01 м. д. в виде сложного мультиплета. Метильные группы в триазиновом фрагменте молекулы у соединений 13 и 14 дают два четких синглета — в области 2,42—2,45 и 2,48—2,54 м. д., протоны метильной группы в имидазольной части молекулы — сигналы в виде синглетов в области 2,31—2,47 м. д., а триплет с центром 1,11 м. д. и кватрет с центром 2,77 м. д.

(J 8 Гц) характеризуют этильный заместитель  $\text{R}^3$  в соединении 7.

В ряде случаев (соединения 8, 12, 14, 23, 25, табл. 3) для подтверждения структуры синтезированных соединений использовалась масс-спектрометрия, что позволило предложить общую схему фрагментации системы имидазо [1, 2-в]-1, 2, 4-триазина под действием электронного удара (схема 2).

В масс-спектрах изученных соединений (табл. 3) фиксируются пики молекулярных ионов ( $\text{M}^+$ ), имеющие максимальную интенсивность, с массовыми числами, соответствующими расчетным молекулярным массам соединений. В случае, когда  $\text{R}^1-\text{R}^4 = \text{Ag}$ , где Ag — фенил, замещенный арил или гетарил, в масс-спектрах отсутствуют пики ионов  $(\text{M}-\text{Ag})^+$ , отвечающие отрыву арильного радикала от  $\text{M}^+$ , что характерно для всех гетероциклических систем, построенных по типу дифенила [4]. Начальные процессы распада обусловлены отщеплением нейтральных частиц  $\text{R}^1\text{CN}$  и  $\text{R}^2\text{CN}$ , что приводит к деструкции триазинового цикла и образованию соответственно ионов А и Б.

Для соединений 6—11, 13, 14, у которых  $\text{R}^1=\text{R}^2$ , фрагменты А и Б являются струк-

Таблица 2

Условия синтеза, результаты анализов и точки плавления имидазо [1, 2-в]-1, 2, 4-триазинов

Соединение	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Условия синтеза		Т. пл., °С
	С	Н	Н		С	Н	Н	время, ч	растворитель*	
6	83,7	4,5	11,1	$\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_4$	83,98	4,83	11,19	8	И	229
7	76,6	5,6	18,0	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$	76,41	5,77	17,82	5	А	194
8	82,2	4,9	13,1	$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_4$	82,05	4,75	13,20	2	ДМФА	224
9	75,9	4,8	14,8	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$	76,17	4,79	14,80	2	И	179
10	76,2	5,3	14,4	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$	76,51	5,14	14,28	4	И	208
11	80,0	5,8	14,6	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4$	79,97	5,68	14,35	6	И	146
12	78,9	4,7	15,9	$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4$	79,29	4,63	16,08	4	И	228
13	76,1	5,2	18,4	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$	75,98	5,37	18,65	2	ДМФА	243
14	70,4	5,7	23,2	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$	70,57	5,92	23,51	4	Э	198
15	79,4	4,8	16,3	$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4$	79,29	4,63	16,08	3	ДМФА	282
16	82,1	4,7	13,1	$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_4$	82,04	4,75	13,20	6	И	262
17	74,8	5,0	20,2	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4$	74,43	5,14	20,42	6	Э	172
18	75,5	4,9	19,8	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$	75,51	4,93	19,57	4	И	252
19	76,3	5,7	18,0	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$	76,41	5,77	17,82	6	И	170
20	71,3	4,8	18,3	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$	71,51	4,67	18,53	2	И	208
21	71,9	5,2	17,9	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$	72,14	5,10	17,70	6	И	187
22	75,2	5,1	19,4	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$	75,50	4,93	19,57	3	И	248
23	61,1	4,5	21,7	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4$	60,91	4,72	21,86	2	А	240
24	77,4	5,4	17,4	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4$	77,27	5,56	17,17	2	ЩМФА	251
25	72,9	6,2	21,0	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4$	72,10	6,10	21,20	3	ДМФА	232

\* И — изопропиловый спирт; А — ацетон; Э — этиловый спирт; ДМФА — диметилформамид.

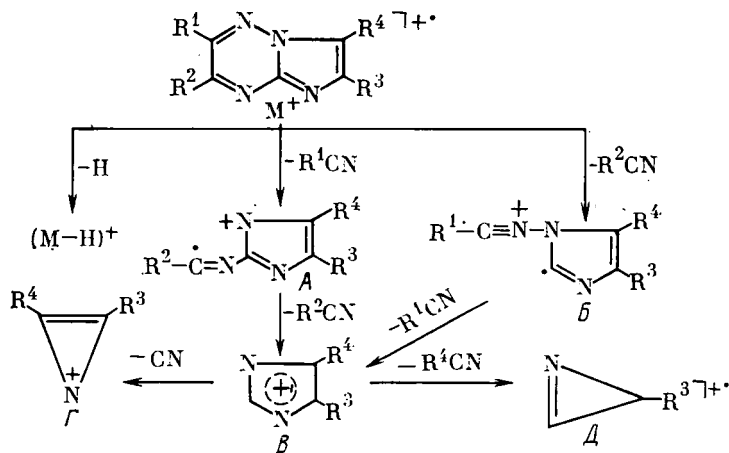


Схема 2.

турными аналогами. Теоретически можно предположить, что преобладающим будет процесс элиминирования  $R^1CN$  от  $M^+$ , так как связь  $N-N$  в триазиновом цикле заметно слабее связи  $C-N$ . Действительно, при анализе масс-спектра соединения 12 видно (табл. 3), что интенсивность пика иона А —  $(M-HCN)^+$  с  $m/z$  321 значительно выше, чем у иона Б —  $(M-C_6H_5CN)^+$  с  $m/z$  245. К тому же интенсивность пика иона с  $m/z$  103, соответствующего частице  $(C_6H_5CN)^+$ , небольшая, что подтверждается при анализе масс-спектра соединений 15—22. В этом случае интенсивность пиков ионов структуры А —  $(M-C_6H_5CN)^+$  выше, чем у ионов Б —  $(M-HCN)^+$ , интенсивность пика иона с  $m/z$  103 также резко возрастает.

В последующей стадии распада фрагменты А и Б теряют соответственно частицу  $R^2CN$  или  $R^1CN$ , что приводит к образованию общего иона В. Наиболее общим направлением дальнейшего распада иона В является отрыв частиц  $CN$  и  $R^4CN$  с образованием заряженных фрагментов Г и Д. Наблюдаемый в масс-спектрах (табл. 3)

ион  $(M-H)^+$  претерпевает аналогичные превращения.

Интересно отметить, что для соединений 7, 10, 14, 17, 21, у которых  $R^4=CH_3$ , отрыв на первой стадии атома водорода от  $M^+$  сопровождается расширением имидазольного цикла до пиримидинового, который в дальнейшем распадается по схеме 3.

Начальные процессы распада соединений 23—25, содержащих сконденсированный циклогексановый фрагмент, связаны, как и следовало ожидать, с деструкцией насыщенного цикла [8, 9]. Происходит ретродиеновый распад, сопровождающийся элиминированием этилена из  $M^+$ . Дальнейший распад иона  $(M-C_2H_4)^+$  протекает с отщеплением частиц  $CN$  и  $CH_2CN$  (табл. 3 и 4).

Брутто-состав осколочных ионов, на примере соединения 25, доказан при анализе данных масс-спектра высокого разрешения (табл. 4).

Масс-спектрометрическое исследование соединений 6—25 показывает, что расположение заместителей  $R^1-R^4$  в системе имидазо[1,2-в]-1,2,4-триазина легко контролируется, а предложенная впервые общая схе-

Таблица 3

Масс-спектры соединений (указаны пики ионов с относительной интенсивностью  $>5\%$ )

Соединение 8. 51 (10,3), 55 (66,8), 56 (30,6), 67 (27,0), 68 (14,0), 70 (35,3), 77 (18,3), 79 (14,3), 80 (23,7), 81 (47,3), 83 (24,5), 85 (41,3), 91 (13,8), 93 (11,8), 95 (44,9), 103 (10,8), 105 (18,8), 115 (15,3), 119 (20,8), 151 (10,6), 152 (10,7), 153 (13,2), 163 (11,1), 164 (12,4), 165 (30,1), 177 (13,2), 178 (24,3), 179 (18,6), 190 (60,8), 191 (21,6), 192 (19,3'), 212 (5,6), 217 (25,3), 218 (36,1), 321 (80,7), 322 (15,1), 242 (100,0), 425 (28,3)

Соединение 12. 51 (11,2), 52 (5,7), 63 (8,5), 76 (21,6), 77 (22,3), 89 (14,3), 90 (6,1), 102 (87,3), 103 (25,8), 114 (11,3), 115 (38,1), 116 (16,3), 142 (7,8), 165 (75,1), 166 (24,9), 172 (45,3), 174 (8,8), 190 (38,5), 191 (11,4), 192 (18,6), 217 (22,8), 218 (58,5), 219 (9,6), 224 (22,4), 245 (48,5), 320 (15,1), 321 (63,8), 347 (41,2), 348 (100,0), 349 (30,2).

Соединение 14. 53 (7,5), 55 (15,6), 56 (5,9), 57 (28,8), 67 (6,2), 69 (13,0), 71 (16,9), 77 (11,0), 78 (8,4), 81 (6,2), 83 (10,3), 85 (9,7), 95 (6,1), 97 (8,0), 103 (13,8), 104 (32,0), 111 (5,5), 115 (18,4), 119 (7,0), 129 (7,2), 130 (5,7), 155 (13,0), 156 (18,8), 157 (5,7), 196 (17,9), 197 (23,9), 237 (8,6), 238 (100,0)

Соединение 23. 51 (17,0), 52 (37,4), 53 (15,9), 67 (5,2), 91 (3,3), 92 (5,8), 105 (21,1), 108 (18,8), 109 (19,1), 120 (10,9), 121 (17,2), 122 (13,7), 128 (5,2), 149 (10,6), 150 (12,9), 202 (72,9), 203 (11,6), 228 (11,3), 255 (29,5), 256 (100,0), 257 (22,3)

Соединение 25. 40 (9,2), 51 (5,9), 65 (6,6), 77 (7,0), 92 (5,5), 103 (7,3), 115 (5,2), 116 (12,7), 117 (8,7), 118 (5,3), 130 (8,0), 131 (5,0), 210 (33,7), 211 (5,1), 236 (8,6), 263 (13,0), 264 (100,0), 265 (22,6)

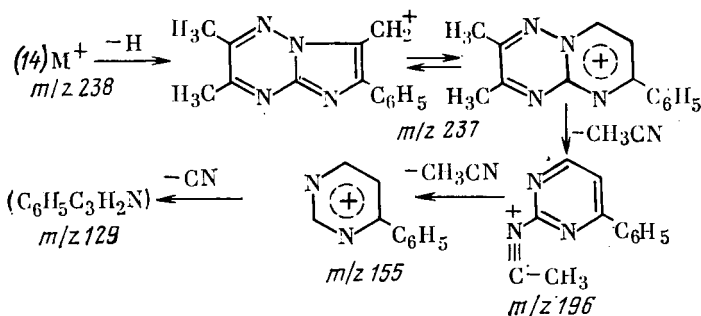


Схема 3.

ма фрагментации может быть использована для подтверждения структуры новых представителей класса имитринов.

При изучении генерационных характеристик соединений 6—25 выявлена некоторая зависимость между квантовым выходом

Таблица 4

Масс-спектр высокого разрешения 2,3-тетраметилен-6-п-метилфенилмидазо[1,2-в]-1,2,4-триазина (25) (M/ΔM-20000, полифосфорная кислота в качестве стандарта)

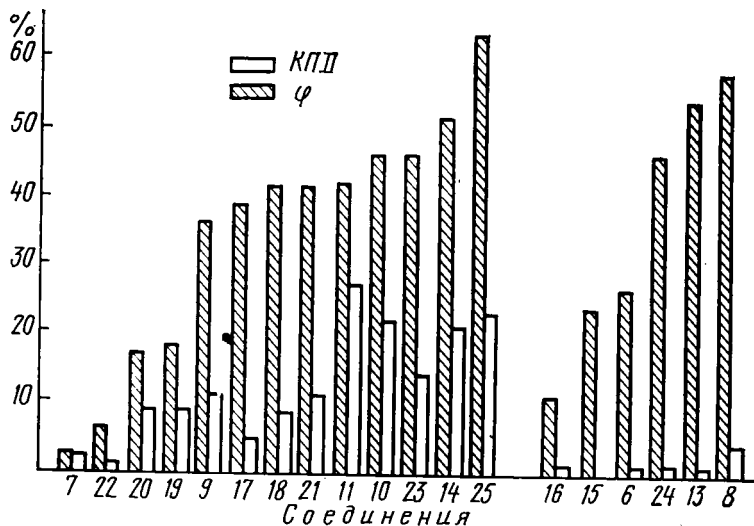
Условное обозначение иона	Определено	Брутто-формула иона	Вычислено
M <sup>+</sup>	264,1333	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	264,1374
(M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	236,1086	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	236,1061
[(M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )-CN] <sup>+</sup>	210,1057	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub>	210,1031
[(M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N] <sup>+</sup> , (Ф)	158,0861	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	158,0843
(Ф-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	132,0690	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	132,0687
(Ф-HCN) <sup>+</sup>	131,0712	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N	131,0734
(Ф-H <sub>2</sub> CN) <sup>+</sup>	130,0614	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N	130,0656

флуоресценции (φ) и КПД генерации имитринов.

Соединения, имеющие высокий квантовый выход (вещества 10, 11, 14, 21, 23, 25), обладают и достаточно высоким КПД генерации — >10% (рисунок). Исключение составляют имитрины, содержащие дифенильный радикал (соединения 6, 8, 13, 15, 16, 24). Очевидно, что введение данного радикала в положение 6 системы приводит к резкому уменьшению КПД генерации, несмотря на то, что квантовый выход флуо-

ресценции в некоторых случаях достаточно высокий (соединения 6, 8, 13, 24).

Влияние заместителей R<sup>1</sup>—R<sup>4</sup> на генерационные характеристики имитринов определяется их донорно-акцепторными свойствами и способностью приводить к разветвлению или удлинению общей сопряженной цепи π-электронов всей системы. Отсутствие заместителя в одном из положений молекулы имидазо[1,2-в]-1,2,4-триазина (соединения 8, 9, 12, 13, 15—25) приводит, как правило, к снижению КПД ге-



Соотношение квантового выхода флуоресценции φ и КПД генерации (%).

нерации. При введении алкильного радикала в положение 7 системы КПД возрастает, причем с увеличением цепи радикала повышается и КПД генерации имитрина (сравните соединения 9 и 10 и 11).

Существенное влияние на КПД генерации оказывает природа заместителя в положении 6 молекулы имидазо[1,2-в]-1,2,4-триазина. В результате введения алкильного радикала (соединение 7) КПД генерации существенно не повышается. В случае же арильного радикала большую роль играет тип заместителя в пара-положении бензольного ядра. Так, наличие электронно-донорных заместителей, типа  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ , обуславливает значительное повышение КПД генерации имитринов (соединения 10, 18, 21, 25).

Проведенное исследование и полученные результаты позволяют с определенной степенью точности в зависимости от природы и места расположения заместителей в молекуле прогнозировать генерационную способность новых соединений класса имитринов.

#### Экспериментальная часть

3-Амино-5,6-дифенил(1) и 5,6-диметил-, 1,2,4-триазин (2) получены по методу,

описанному в работе [6]; 3-амино-6-фенил-, 1,2,4-триазин (3) — по методу [11]; 3-амино-5-фенил-, 1,2,4-триазин (4) — по методу [10]; 3-амино-5,6-тетраметил-, 1,2,4-триазин (5) синтезирован по методу [7].

Замещенные имидазо [1,2-в]-1,2,4-триазина (6—25, табл. 1). К раствору 10 ммоль замещенного 3-амино-1,2,4-триазина (1—5) в 15—25 мл органического растворителя прибавляют 11 ммоль соответствующего  $\alpha$ -галогенкетона, реакционную смесь кипятят 2—8 ч. После охлаждения реакционную массу разбавляют водой и выделившийся осадок имитринов (6—25) отфильтровывают.

ИК-спектры записаны на спектрофотометре UR-10 в таблетках KBr. Спектры ПМР растворов в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  сняты на приборе Tesla BS-487-C (80 мГц) с ТМС в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры получены на приборе MAT-112 фирмы "Varian" при стандартном режиме работы. Масс-спектр высокого разрешения соединения (25) снят на спектрометре фирмы "Jeol" модель JMS-01-SG-2. Индивидуальность соединений контролировалась хроматографически (Stufof UV-254). Квантовые выходы флуоресценции ( $\phi$ ) и КПД генерации определены по методам, описанным в работе [2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьянц В. В., Алиев В. А., Повстаной М. В. и др. Генерация конденсированных азотсодержащих систем на основе триазина при лазерной накачке. — Квантовая электроника, 1980, т. 7, № 6, с. 1373—1375. — 2. Зуев В. С., Кругленко В. П., Логунов О. А. и др. Имитрины I. Новый класс лазерных красителей. — Квантовая электроника, 1980, т. 7, № 10, с. 2136—2138. — 3. Зуев В. С., Кругленко В. П., Логунов О. А. и др. Имитрины III. Лазерная генерация в полосе 500 нм на органических красителях класса имитринов в растворах и парах. — Квантовая электроника, 1981, т. 8, № 7, с. 1567—1570. — 4. Ключев Н. А., Шейнкман А. К., Хмельницкий Р. А. и др. О сопряжении между ядрами в индоллинхлинах. — ЖОрХ, 1977, т. 13, № 5, с. 1079—1084. — 5. Комелькова Л. А., Кругленко В. П., Логунов О. А. и др. Имитрины IV. Новые лазерные соединения класса имитринов, работающие в диапазоне 482—618 нм. — Квантовая

электроника, 1983, т. 10, № 4, с. 876—880. — 6. Повстаной М. В., Кругленко В. П., Кочергин П. М. О реакции 3-амино-1,2,4-триазинов с  $\alpha$ -галогенкетонами. — Укр. хим. журн., 1976, т. 42, № 11, с. 1166—1170. — 7. Повстаной М. В., Кругленко В. П., Тимошин А. А. и др. Автор. свид. № 668274 «Производные имидазо[1,2-в]тетрагидробенз-1,2,4-триазина в качестве люминофоров», 1983. Бюл. № 19, 23 мая 1983 г. — 8. Agurell S., Holmstedt B., Lindgren J. E. — Am. J. Pharm., 1968, 140, p. 148. — 9. Duffilld A., Budzickiewicz H., Williams D., Djerasi C. — J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, p. 810. — 10. Ekely J. B., Carlson R. E., Ranzio A. D. — Rec. Trav. Chim., 1940, vol. 59, p. 496—502. — 11. Lalezari J., Shargshi N., Shafice A., Yalpani M. — J. Heterocycl. Chem., 1968, vol. 6, N 3, p. 403—404.

Статья поступила 6 февраля 1984 г.

#### SUMMARY

The synthesis of 19 new imidazo [1,2 b]-1,2,4-triazines (imitrines) is described. The connection between their chemical structure and the characteristics of producing luminosity is studied.