

УДК 535.34+535.372

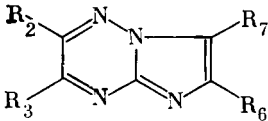
## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ ИМИДАЗО-1, 2, 4-ТРИАЗИНОВ

Л. В. ЧУРСИНОВА, М. В. ПОВСТЯНОЙ, В. П. КРУГЛЕНЦО, И. И. ГРАНДБЕРГ,  
П. Б. КУРАПОВ

(Кафедра органической химии)

Ранее нами было обнаружено, что некоторые имидазо-1, 2, 4-триазины обладают интенсивной флуоресценцией как в кристалле, так и в растворе [2—4], они также способны генерировать. В связи с этим определенный интерес представляет систематическое изучение спектрально-люминесцентных характеристик новых соединений этого ряда.

Электронные спектры поглощения замещенных имидазо(1, 2-в)-1, 2, 4-триазинов (I—XII, табл. 1) характеризуются двумя интенсивными электронными полосами поглощения — в областях 230—260 и 390—410 нм ( $\lg \epsilon = 4,1 \div 4,5$ ). Батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения при переходе от диоксана к ацетонитрилу (соединения IV и V), а также ее высокая интенсивность свидетельствуют о том, что эта полоса обусловлена переходами  $\pi - \pi^*$  типа [1].

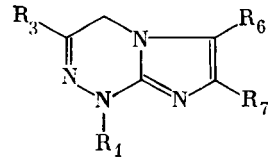


Спектры поглощения и испускания изученных имидазо-1, 2, 4-триазинов лишены колебательной структуры. Полоса флуоресценции расположена сразу за длинноволновой частью спектра поглощения.

Значения квантовых выходов флуоресценции ( $\Phi_f$ ) имидазо(1, 2-в)-1, 2, 4-триазинов меняются в широких пределах — от 0,01 до 0,80 (табл. 1), они зависят от природы и положения заместителей в имидазольном фрагменте в большей степени, чем в триазиновом. Особенно сильно на  $\Phi_f$  влияет характер заместителя в положении 7. Так, при  $R_7 = \text{H}$   $\Phi_f$  максимально — от 0,3 до 0,8 (соединения III—VII, IX, X, XIII). Акцепторные заместители, например —CHO, в положении 7 резко снижают  $\Phi_f$  (соеди-

нение XI). Введение объемистых фенильных радикалов в положении 6 и 7 приводит к тушению люминесценции, что связано, по-видимому, с нарушением копланарности ядер из-за стерических затруднений (I, II, XIV).

В отличие от имидазо(1, 2-в)-1, 2, 4-триазина, который является ароматической 10- $\pi$ -электронной системой, 1,4-дигидроимидазо(2, 1-с)-1, 2, 4-триазин имеет только 6- $\pi$ -электронное ароматическое ядро. Сокращение числа сопряженных  $\pi$ -электронов приводит к гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения соединений XV—XVIII (табл. 2) и некоторому снижению ее интенсивности ( $\lambda_{\text{max}} = 300 \div 360$  нм,  $\lg \epsilon = 4,0 \div 4,2$ ).



Максимум полосы испускания этих соединений также смещен в коротковолновую область, а значение  $\Phi_f$  для 1, 4-дигидроимидазо(2, 1-с)-1, 2, 4-триазинов, как правило, ниже, чем у соответствующих имидазо(1, 2-в)-1, 2, 4-триазинов (табл. 1 и 2).

### Экспериментальная часть

Спектры поглощения и испускания получены на спектрофотометре Hitachi (модель ESP-3T), снабженном фабричной флуоресцентной приставкой G-3. Относительные квантовые выходы флуоресценции ( $\Phi_f$ ) определялись по методике [1]. В качестве эталона использовался раствор  $10^{-5}$  моль/л бисульфата хинина в 0,1 н. серной кислоте ( $\Phi_f = 0,55$  [1]). Растворители (ацетонитрил, диоксан, этанол, диметилформамид) очищались обычным образом.

## Электронные спектры имидазо(1,2-в)-1,2,4-триазинов

№	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>7</sub>	Испускание			Поглощение		
					$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\psi_f$	раствори- тель	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\lg \epsilon$	раствори- тель
I	H	Ph	Ph	Ph	Не люми- несцирует			—	—	
II	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	535	0,05	э	234 261 283 398	4,52 4,16пл 4,04пл 4,01	э
III	—CH <sub>3</sub>	—OH	Ph	H	447	0,47	а	272 345	4,21 3,86	д
IV	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>3</sub>	n-Ph— —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	475	0,29	а	233 284 382	4,28 4,30 4,23	а
					473	0,45	д	232 285 391	4,30 4,29 4,29	д
V	2,3-тетраметилен		n-Ph— —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	H	482	0,38	а	232 282 395	4,30 4,30 4,23	а
					482	0,39	д	235 283 403	4,35 4,36 4,31	д
VI	Ph	H	n-CH <sub>3</sub> — —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	H	495	0,33	э	256 330пл. 409	—	э
VII	Ph	H	n-Ph— —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	H	504	0,43	э	250 278 411	—	э
VIII	Ph	H	Ph	—CH <sub>3</sub>	490пл. 507	0,25	э	252 337 403	4,58 3,74 4,15	э
IX	Ph	Ph	—Et	H	480	0,80	а	390	4,08	дмфа
X	Ph	Ph	n-NO <sub>2</sub> — —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	H	490	0,61	а	412	4,35	дмфа
XI	Ph	Ph	Ph	—CHO	480	0,14	а	236 273 392	4,25 4,36 4,03	а
XII	Ph	Ph	n-Cl— —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	—CH <sub>2</sub> ОН	480 500	0,71	а	255 408	4,64 4,32	а
XIII	2-фурил	2-фу- рил	Ph	H	524	0,29	а	268 437	4,44 4,29	а
					524	0,47	д	270 441	4,41 4,23	д
XIV	2,3-(бифенил-2,2'- диил)		Ph	Ph	562	0,09	э	240пл. 255 276 307 319пл. 364пл. 417пл. 581		э

Примечание. Здесь и в табл. 2: а — ацетонитрил; д — диоксан; э — этиловый спирт; дмфа — диметилформамид; пл. — плечо.

## Электронные спектры 1,4-дигидроимидазо (2,1-с)-1,2,4-триазинов

№	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	Испускание			Поглощение		
					$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\varphi_f$	раствори- тель	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	Ig $\epsilon$	раствори- тель
XV	H	—CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	435	0,10	а	230пл. 290пл. 304	4,01 3,98 3,99	а
XVI	H	—Et	Ph	Ph	Не люминесцирует		а	225 298 306	—	а
XVII	H	n—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — —CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	478	0,14	д	255 338 360	4,20 4,12 3,98	д
XVIII	—CH <sub>3</sub>	n—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — —CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	504	0,08	а	230пл. 250 340	4,32 4,31 4,18	а
XIX	1,4-Дигидро-1-фенил-3-п-хлорфенил-1,2,4-триазино(4,3-а)бензимидазол				480	0,03	а	244пл. 260 293 298 356	4,20 4,24 4,26 4,24 4,20	а
					450—460	0,34	д	241пл. 252пл. 257 292 298пл. 364	4,38 4,44 4,48 4,43 4,40 4,31	д
XX	1,4-Дигидро-1-фенил-3-п-метоксифенил-1,2,4-триазино(4,3-а)бензимидазол				428	0,04	а	266 298 348	4,18 4,26 4,21	а
XXI	1,4-Дигидро-1-метил-3-фенил-1,2,4-триазино(4,3-а)нафто(1,2-д)имидазол				476	0,09	д	226 245 254 320 370	4,63 4,51 4,60 4,02 4,39	д
XXII	1,4-Дигидро-1-ацетил-3-п-метилфенил-1,2,4-триазино(4,3-а) бензимидазол				448	0,10	а	228пл. 270 278пл. 288пл. 314 370	4,34 4,29 4,30 4,29 4,23 3,40	а
XXIII	2,4-Диметил-6-п-бромфенилимидазо(1,2-в)-1,2,4-триазин-3-он				520	0,09	а	222 235пл. 242пл. 278 348	4,44 4,35 4,29 4,38 4,02	а
XXIV	2,4-Диметил-7-п-хлорфенилимидазо(1,2-в)—1,2,4-триазепин				360—380	0,07	а	234 303 416	4,44 3,97 3,61	а
XXV	2,4-Диметил-7-п-бромфенилимидазо(1,2-в)-1,2,4-триазепин				Не люминесцирует		а	234 314 416	4,35 3,85 3,54	а

## ЛИТЕРАТУРА

1. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. — 2. Повстяной М. В., Кругленко В. П., Гачковский В. Ф. Спектры люминесценции производных имидазо(1,2-в)-1,2,4-триазина. — Изв. вузов, сер. хим., 1979, № 1, с. 23—25. — 3. Повстяной М. В., Григорьянц В. В., Алиев В. А., Кругленко В. П., Федоренко А. М. Генерация конденсированных азотосодержащих систем на основе триазина при лазерной накачке. — Квантовая электроника, 1980, № 6, с. 1373—1375. — 4. Удачин Ю. М., Чурсинова Л. В., Кругленко В. П., Повстяной М. В., Грандберг И. И. Электронное строение имидазо(1,2-в)-1,2,4-триазина и спектрально-люминесцентные характеристики растворов его алкил- и арилзамещенных (в печати).

*Статья поступила 25 мая 1982 г.*

## SUMMARY

The absorption spectra number of imidazo-1, 2, 4-treazines were studied and discussed. The fluorescence quantum yields ( $\varphi_f$ ) of this samples were measured in solution.