

В. П. Кругленко, Н. А. Клоев, В. П. Гнидец,
М. В. Повстяной, О. А. Логунов

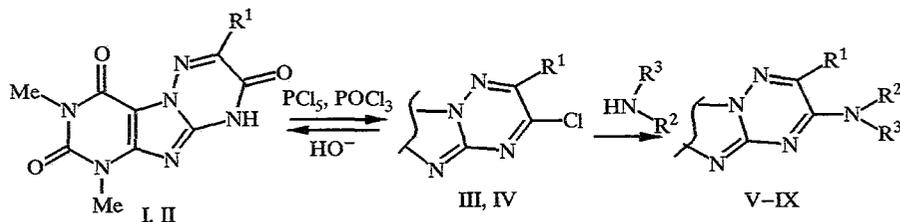
КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ИМИДАЗО-1,2,4-ТРИАЗИНЫ

29*. СИНТЕЗ 3-АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ
1,2,4-ТРИАЗИНО[2,3-*f*]КСАНТИНОВ И ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Взаимодействием замещенных 3-хлор-1,2,4-триазино[2,3-*f*]теофиллинов со вторичными аминами получены новые представители водорастворимых активных сред для лазеров на красителях. Изучены их люминесцентные и генерационные характеристики, показана зависимость этих характеристик от лактам-лактимной таутомерии 1,2,4-триазино[2,3-*f*]теофиллин-4Н-3-онов.

Ранее нами был описан синтез и приведены спектрально-генерационные характеристики первых представителей водорастворимых активных сред для лазеров на красителях — замещенных 1,2,4-триазино[2,3-*f*]теофиллинов [2, 3]. Продолжая исследования в этом направлении, мы синтезировали новые 1,2,4-триазино[2,3-*f*]теофиллины с варьируемым заместителем при атоме С(3) и генерационные свойства.

Нами найдено, что при кипячении 2-метил-1,2,4-триазино[2,3-*f*]теофиллин-4Н-3-она (I) и его 2-фенильного аналога II в хлорокиси фосфора с PCl_5 образуются соответствующие 3-хлорпроизводные триазинотеофиллина III, IV [2]. Для изучения подвижности атома хлора в положении 3 трициклов III и IV, а также получения активных сред с донорными заместителями в триазиновом фрагменте молекулы триазинотеофиллина была исследована реакция соединений III и IV с диэтиламино, морфолином и пиперидином. При этом установлено, что реакция 3-хлортриазинотеофиллина III с диэтиламино протекает только при нагревании в запаянной ампуле при 120...130 °С, в то время как реакция с пиперидином и морфолином реализуется в кипящем толуоле. Соединения VIII и IX с максимальным выходом получены при кипячении хлорзамещенного трицикла IV с пиперидином и морфолином в ДМФА соответственно. Заметим, что применение обезвоженных растворителей в этих реакциях является обязательным. По данным ТСХ, в присутствии воды происходит гидролиз по атому хлора с образованием соответствующих триазинотеофиллин-3-онов I, II.



I, III, V, VI, VII $R^1 = Me$; II, IV, VIII, IX $R^1 = Ph$;
V $R^2 = R^3 = Et$; VI, VIII $R^2 + R^3 = (CH_2)_5$;
VII, IX $R^2 + R^3 = (CH_2)_4O$

* Сообщение 28 см. [1].

Соединения II, III, V—X люминесцируют, а их растворы способны генерировать лазерное излучение (табл. I). Эффективность люминесценции и лазерной генерации существенно зависит от природы заместителей в триазиновом фрагменте молекулы. Так, соединение II имеет минимальные значения эффективности люминесценции и генерации и обладает значительной величиной стокового смещения. Подобное явление мы наблюдали [3] на примере соединения I (предположительно оно объяснялось переносом протона в возбужденном состоянии за счет таутомерных превращений A \rightleftharpoons B).

Для подтверждения этого вывода нами были сняты спектры поглощения и люминесценции соединения II в нейтральных и щелочных растворах. Анализ спектров показал, что в ряду растворов этанол — 0,05 н. NaOH в этаноле — 0,1 н. NaOH в этаноле наблюдалось последовательное bathochromное смещение длинноволновой полосы поглощения, уменьшение стокового сдвига, что свидетельствует о структурной жесткости перехода лактама A в лактим B. Этим можно объяснить повышение люминесценции и генерации соединения II с повышением основности растворов. Следует отметить, что в растворах 0,1 н. HCl в этаноле существенных изменений в спектре поглощения соединения II мы не наблюдали, в то время как в 95% H₂SO₄ наблюдалось гипсохромное смещение полос, вероятно, за счет протонирования атомов азота трицикла II.

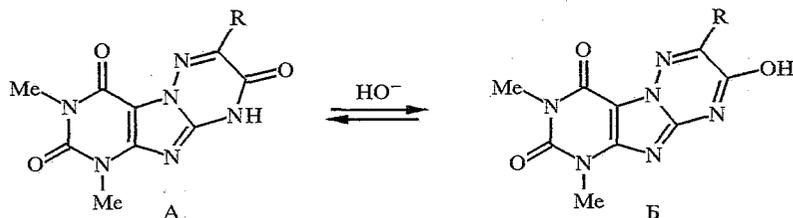
Таблица I

Спектральные характеристики соединений II, III, V—IX

Соединение	УФ спектр		Люминесценция		Лазерная генерация			Стоковосдвиг, нм	Растворитель
	λ_{max} , нм	lg ϵ	λ_{max} , нм	φ , %	λ , нм	λ_{max} , нм	КПД, %		
II	260 285 375	3,88 4,03 3,71	520	11	466...506	482	1	145	Этанол
II	268 289 390	3,90 4,03 3,73	510	13	466...506	482	2	120	0,05 н. NaOH в этаноле
II	269 290 400	3,90 4,05 3,76	95	17	466...506	483	7	95	0,1 н. NaOH в этаноле
II	263 287 360	3,89 4,02 3,70	525	10	466...506	480	1	155	95% H ₂ SO ₄
III	275 395	3,89 3,99	465	41	469...503	482	9	70	Этанол
V	310 380	3,95 3,94	467	48	463...503	483	25*	87	Вода
VI	275 310 390	3,92 3,93 3,94	500	19	504...551	521	2	110	ДМФА
VII	275 305 390	3,96 3,91 3,96	508	13	508...551	522	1,5	118	ДМФА
VIII	270 320 405	4,31 4,20 4,18	520	34	524...580	550	1	115	ДМФА
IX	279 315 410	4,23 4,09 4,10	520	34	523...557	542	2	110	ДМФА

* КПД лазерной генерации растворов в этаноле, этаноле с HCl и в CH₃COOH соответственно 12, 10 и 3%.

Следовательно, можно считать, что в нейтральной и кислой среде соединение II существует преимущественно в лактамной форме А, в щелочных растворах происходит перенос протона от атома N(4) к атому кислорода и образование таутомера структуры Б.



Введение в положение 3 атома хлора (соединение III) приводит к незначительному батохромному смещению полосы люминесценции, резкому увеличению квантового выхода и эффективности генерации в сравнении с трициклом I [3]. Обращает на себя внимание то, что водные растворы хлорзамещенного III утрачивают способность к эффективной люминесценции и генерации, что объясняется частичным гидролизом по атому хлора (метод ТСХ).

Наиболее эффективной активной средой является водный раствор соединения V, у которого КПД лазерной генерации достигает 25%. Из всех синтезированных соединений оно обладает минимальным стоксовым смещением и максимальным квантовым выходом, свидетельствующим о его ароматическом характере, причем эффективность генерации уменьшается при переходе к протонным растворителям (этанол, HCl в этаноле, CH₃COOH). Такое явление объясняется протонированием атома азота диэтиламиногруппы.

Замена диэтиламинной группы при атоме С(3) на объемные морфолиновые или пиперидиновые заместители приводит к утрате копланарности системы, вероятно, за счет пространственного фактора, что проявляется в увеличении стоксового сдвига. И хотя квантовый выход люминесценции в случае 2-фенилзамещенных VIII, IX уменьшается на 1%

Таблица 2

Характеристики триазинотеофилинов II—IX

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т _{пл.} °С	R _f	Выход, %
		С	Н	N	Cl			
II	C ₁₅ H ₁₂ N ₆ O ₃	55,48	3,81	25,77	—	>350	0,46	64
		55,52	3,73	25,92	—			
III	C ₁₀ H ₉ ClN ₆ O ₂	42,67	3,28	29,99	12,70	252...253	0,64	49
		42,75	3,23	29,95	12,63			
IV	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₆ O ₃	50,11	3,15	23,37	9,90	>350	0,68	53
		50,19	3,09	23,43	9,88			
V	C ₁₄ H ₁₉ N ₇ O ₂	52,88	5,98	31,00	—	246...248	0,63	47
		52,96	6,04	30,91	—			
VI	C ₁₅ H ₁₉ N ₇ O ₂	54,63	5,90	29,77	—	269...270	0,49	44
		54,67	5,82	29,78	—			
VII	C ₁₄ H ₁₇ N ₇ O ₃	50,80	5,08	29,55	—	271...273	0,34	61
		50,71	5,17	29,60	—			
VIII	C ₂₀ H ₂₁ N ₇ O ₂	61,40	5,40	25,01	—	343...344	0,62	57
		61,35	5,41	25,06	—			
IX	C ₁₉ H ₁₉ N ₇ O ₃	57,93	4,90	25,01	—	346...347	0,5	63
		57,97	4,87	24,94	—			

по сравнению с трициклом V, их КПД генерации становится ничтожным. Плохая растворимость этих соединений не позволяет проследить изменения спектральных характеристик в зависимости от полярности растворителей и рН среды.

Таким образом, предпринятое исследование позволило пополнить ряд эффективных водорастворимых активированных сред в ряду имитринов [4] и повысить КПД генерации до 25% в полосе генерации 483...503 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения и испускания измеряли на спектрофотометре Hitachi (модель ESP-3T), снабженном флуоресцентной приставкой G-3. Квантовые выходы люминесценции и параметры лазерной генерации определены по известному методу [4]. В качестве эталона использован раствор кумарина-10 в этаноле. Индивидуальность полученных соединений контролировали хроматографически в системе изопропанол—толуол (1 : 2) на пластинках Silufol UV-254. Характеристики соединений II—IX приведены в табл. 2.

2-Фенил-1,2,4-триазино[2,3-*f*]теофиллин-4Н-3-он (II). Смесь 2,1 г (10 ммоль) 7,8-диаминотеофиллина и 1,65 г (11 ммоль) фенилглиоксиловой кислоты в 50 мл уксусной кислоты кипятят 2 ч. Реакционную массу охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, промывают спиртом и кристаллизуют из водного ДМФА.

3-Хлорзамещенные 1,2,4-триазино[2,3-*f*]теофиллина (III, IV). К раствору 3 ммоль соответствующего триазинотеофиллин-4Н-3-она (I, II) в 20 мл свежеперегнанного хлороксида фосфора добавляют 0,84 г (4 ммоль) PCl_5 и кипятят 2 ч. Реакционную массу концентрируют при пониженном давлении до объема 5 мл и после охлаждения выливают на 100 г льда. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают последовательно ледяной водой, 5% раствором $NaHCO_3$, сушат на воздухе и кристаллизуют соединение III из метанола, соединение IV — из *n*-бутанола.

2-Метил-3-диэтиламино-1,2,4-триазино[2,3-*f*]теофиллин (V). Смесь 0,56 г (2 ммоль) соединения III и 0,37 г (5 ммоль) диэтиламина в 30 мл безводного метанола выдерживают в запаянной ампуле при 120...130 °С 3 ч. Реакционную смесь концентрируют при пониженном давлении до 5 мл, осадок отфильтровывают, промывают охлажденным до 0 °С метанолом и кристаллизуют из изопропанола.

3-Аминозамещенные 1,2,4-триазино[2,3-*f*]теофиллина (VI—IX). Раствор 3 ммоль хлорзамещенного триазинотеофиллина III или IV в 80 мл безводного толуола (или в 15 мл обезвоженного ДМФА при получении соединений VIII, IX) и 6 ммоль пиперидина или морфолина кипятят 4 ч. Реакционную смесь концентрируют в вакууме до выпадения осадка. Осадок отфильтровывают, промывают охлажденным метанолом и кристаллизуют соединение VI — из толуола, VII — из 2-пропанола, VIII и IX — из ДМФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кругленко В. П., Клюев Н. А., Повстаной М. В., Тимошин А. А. // ХГС. — 1998. — № 2. — С. 258.
2. Повстаной М. В., Гнидец В. П., Кругленко В. П. // Деп. в УкрНИИНТИ. — 1985. — № 2089 Ук-85.
3. Гнидец В. П., Кругленко В. П., Повстаной М. В., Куратов П. Б., Грандберг И. И. // Укр. хим. журн. — 1988. — Т. 54, № 5. — С. 531.
4. Кругленко В. П., Логунов О. А., Старцев А. В. // Квант. электроника. — 1983. — Т. 7, № 10. — С. 2136.

Херсонский индустриальный
институт, Херсон 325008, Украина
e-mail: klyuv@glasnet.ru

Поступило в редакцию 04.06.97

Институт проблем экологии
и эволюции им. А. Н. Северцова РАН,
Москва 117071