

Е. В. Соловьева, А. В. Чернышев\*, Н. А. Волошин<sup>а</sup>,  
А. В. Метелица, В. И. Минкин<sup>а</sup>

## ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

### 38\*. НОВЫЕ (1-АЛКИЛ-4,5-ДИФЕНИЛ)ИМИДАЗОЛИЛ- ЗАМЕЩЁННЫЕ СПИРОБЕНЗОПИРАНЫ

Формилированием 2-дифенилимидазолилзамещённого фенола получен 3-дифенилимидазолилзамещённый 2-гидроксibenзальдегид, на основе которого синтезированы новые фотохромные спироиндолинбензопираны, содержащие 4,5-дифенилимидазольную группу в положении 8 бензопиранового фрагмента. Полученные соединения обладают фотохромными свойствами в растворе.

**Ключевые слова:** мероцианины, спиропираны, триарилимидазол, фотохромизм.

Спиропираны являются широко известным классом органических фотохромов. Возможность направленного изменения спектрально-кинетических характеристик соединений в широком интервале при варьировании химической структуры является важным фактором, стимулирующим интерес исследователей к этим производным [1–4]. Функционализация молекул спиропиранов за счёт введения заместителей различной природы открывает также возможность получения широкого ряда полифункциональных фотохромных молекулярных систем, проявляющих переключаемые с помощью света магнитные [5], флуоресцентные [6–9] и хелатирующие [9–13] свойства.

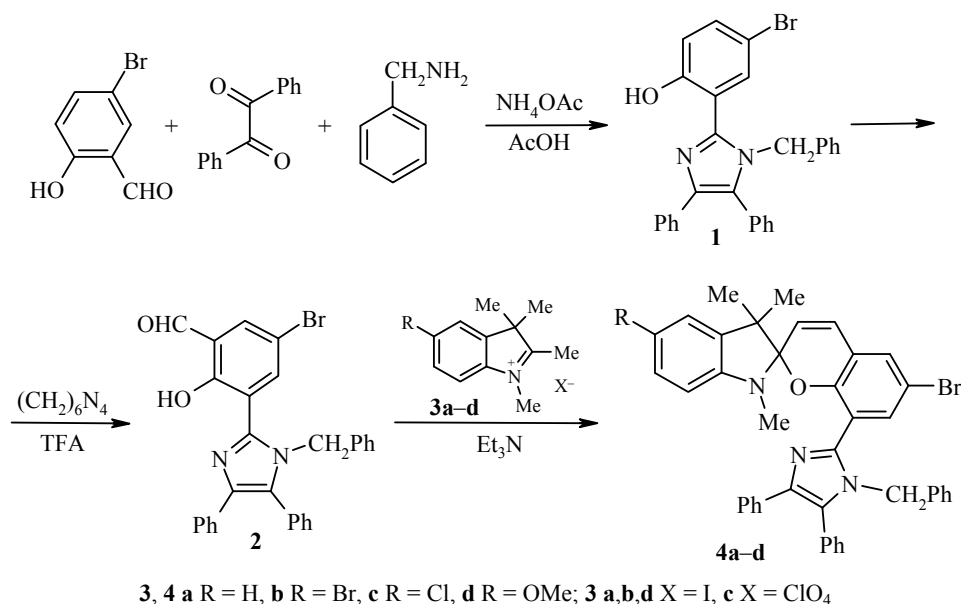
Одним из способов такой модификации является введение в молекулу спиропирана в *орто*-положение к хроменовому атому кислорода гетероциклических заместителей, что приводит к модификации спектральных [14–16] и комплексообразующих [13, 16, 17] свойств исходных соединений.

Являясь продолжением этих исследований, настоящая работа посвящена синтезу и изучению фотохромных свойств ряда спиробензопиранов, содержащих 1-бензил-4,5-дифенилимидазольную группу в положении 8 бензопиранового фрагмента.

1,2,4,5-Тетразамещённые имидазолы обычно получают четырёхкомпонентной циклоконденсацией 1,2-дикетона с альдегидом, первичным амином и ацетатом аммония [18]. 3-(1-Бензил-4,5-дифенилимидазолил)содержащий 2-гидроксibenзальдегид **2** был получен циклоконденсацией 5-бромсалицилового альдегида, бензила, ацетата аммония и бензиламина с последующим формилированием по Даффу образующегося имидазолилзамещённого фенола **1**. Спиробензопираны **4a–d** образовались в результате конденсации солей 3*H*-индолия **3a–d** с 2-гидроксibenзальдегидом **2** в присутствии триэтиламина.

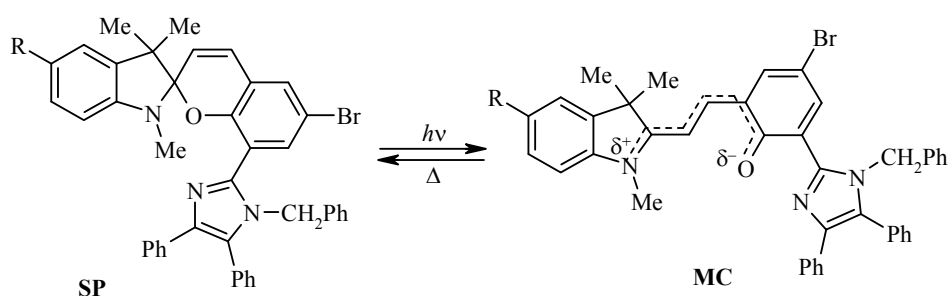
Строение полученных соединений **1**, **2**, **4a–d** установлено спектроскопией ЯМР <sup>1</sup>H и подтверждено данными элементного анализа. Так, спектры ЯМР <sup>1</sup>H спиропиранов **4a–d** содержат два сигнала магнитно-неэквивалентных геминальных метильных групп, сигналы *N*-алкильных заместителей индолинового

\* Сообщение 37 см. [1].



и имидазольного фрагментов и метоксигруппы (спиропиран **4d**), лежащие в сильном поле, а также несколько групп взаимосвязанных сигналов в слабopольной области спектра, относящихся к индолиновому, пирановому и имидазольному фрагментам. Сигналы протонов фенильных колец образуют сложную картину мультиплетов. Прохиральность протонов метиленовой группы *N*-бензильного заместителя имидазольного фрагмента спиропиранов **4a-d** приводит к диастереотопному расщеплению сигналов протонов, проявляющихся в виде двух дублетов при 4.22–4.25 и 4.73–4.74 м. д. соответственно.

Все перечисленные выше данные спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H однозначно подтверждают строение полученных спиропиранов. Отсутствие сигналов протонов индолинового и бензопиранового фрагментов в областях спектра, характерных для открытой мероцианиновой формы **MC** [19–21], свидетельствует, что полученные соединения в растворе CDCl<sub>3</sub> находятся в спироциклической форме **SP**.



Исследуемые соединения в растворе толуола также находятся полностью в спироциклической форме **SP**. Спектры поглощения спироциклических форм характеризуются двумя диффузными полосами без отчетливых максимумов в области 289–296 и 336–344 нм с молярными коэффициентами экстинкции 20800–24050 и 7100–8630 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> соответственно (таблица). Заместители в индолиновой части молекулы не влияют на интенсивность полос погло-

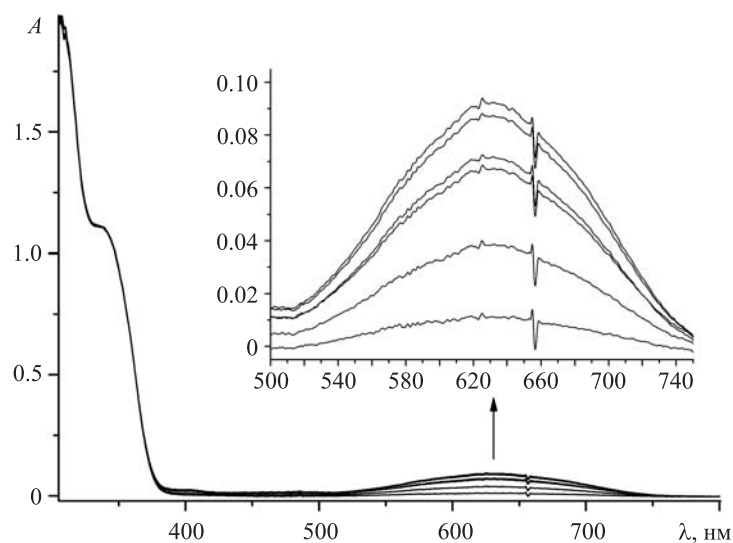


Рис. 1. Спектры поглощения соединения **4b** в толуоле ( $c$   $1.54 \cdot 10^{-4}$  М) при облучении светом  $\lambda$  365 нм,  $T$  293 К, интервал между спектрами 2 с

щения, но приводят к незначительному батохромному сдвигу длинноволнового компонента полосы. Облучение бесцветных растворов спиропиранов УФ светом с длиной волны 365 нм вызывает их окрашивание, связанное с протеканием фотохимической реакции раскрытия цикла и образования мероцианиновых форм. В спектрах поглощения это проявляется в виде характерного для мероцианинов [2] поглощения в области 500–700 нм с максимумами полос при 625–634 нм (рис. 1, таблица).

После прекращения облучения происходит спонтанное обесцвечивание растворов вследствие протекания обратной термической реакции рециклизации мероцианиновых форм в исходную спироциклическую. Кинетические кривые темнового релаксационного процесса удовлетворительно описываются моноэкспоненциальной функцией (рис. 2). Время жизни окрашенных изомеров при  $T$  293 К лежит в диапазоне 0.9–27.0 с и существенно зависит от заместителей в положении 5 индолинового фрагмента молекулы. Так, в ряду незамещённое соединение **4a**, галогензамещённые производные **4b,c** наблюдается возрастание константы скорости термической реакции рециклизации, в то время как введение метоксигруппы (соединение **4d**) повышает кинетическую

#### Спектральные и кинетические характеристики спиропиранов **4a–d** в толуоле, $T$ 293 К

Соединение	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (SP), нм ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ , л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$ )	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (MC), нм	$k_{\text{MC-SP}}$ , с $^{-1}$	$E_a$ , кДж · моль $^{-1}$
<b>4a</b>	292 (24.05) пл. 336 (8.63) пл.	625	0.1032	72.2
<b>4b</b>	296 (20.80) пл. 338 (7.10) пл.	627	0.3592	89.1
<b>4c</b>	289 (23.57) пл. 339 (7.46) пл.	628	0.3329	80.6
<b>4d</b>	293 (22.62) пл. 344 (8.01) пл.	634	0.0365	79.6

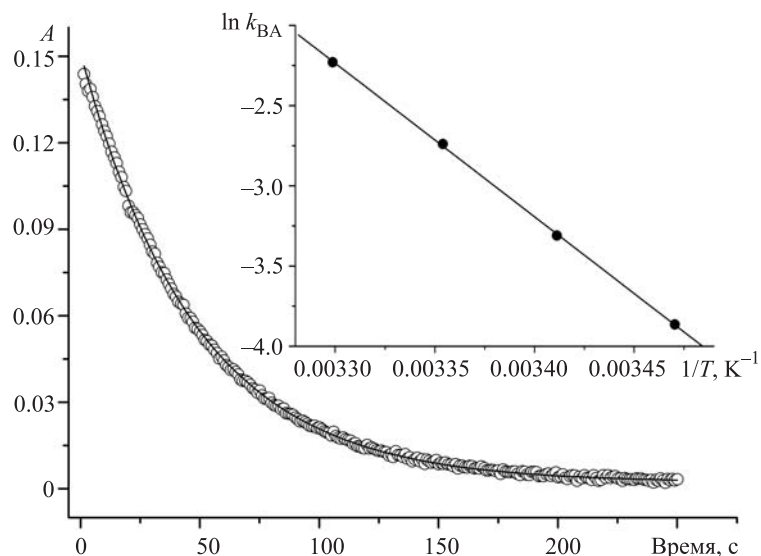


Рис. 2. Зависимость оптической плотности ( $A$ ) в максимуме длинноволновой полосы поглощения мероцианиновой формы соединения **4d** от времени термической релаксации (точки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация моноэкспоненциальной функцией),  $T$  278 К, растворитель толуол. На вставке – зависимость логарифма константы скорости термической реакции рециклизации от обратной температуры

стабильность мероцианинового изомера по сравнению с незамещённым спиропираном **4a** почти на порядок (таблица). Из температурных зависимостей констант скорости термического обесцвечивания (рис. 2, вставка) были определены энергии активации реакции рециклизации, значения которых лежат в области  $72.2\text{--}80.6$  кДж·моль<sup>-1</sup>. В отличие от ранее изученных бензотиазолилзамещённых спиروبензопиранов [17], исследуемые соединения характеризуются большими значениями константы скорости термической реакции.

Таким образом, получены новые спиروبензопираниндолины, содержащие 1-бензил-4,5-дифенилимидазольную группу в положении 8 бензопиранового фрагмента и проявляющие фотохромные свойства в растворах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрированы на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя ( $\delta$  7.26 м. д.). Электронные спектры поглощения и кинетические кривые термических реакций рециклизации исследуемых соединений записаны на спектрофотометре Agilent 8453 с приставкой для термостатирования образцов. Фотолиз растворов осуществлён системой Newport на основе ртутной лампы (200 Вт) с набором интерференционных светофильтров. Элементный анализ проведён на CHN-анализаторе KOVO. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius. Для приготовления растворов использовали толуол (Aldrich) спектральной степени чистоты. Соединения **3a–d** получены по описанным ранее методам [22].

**2-(1-Бензил-4,5-дифенил-1H-имидазол-2-ил)-4-бромфенол (1).** Смесь 6.0 г (30 ммоль) 5-бромсалицилового альдегида, 6.3 г (30 ммоль) бензила, 4.89 мл (45 ммоль) бензиламина, 4.8 г (60 ммоль) NH<sub>4</sub>OAc и 90 мл AcOH кипятят в течение 12 ч. Реакционную смесь выливают в 500 мл H<sub>2</sub>O, нейтрализуют конц. водным NH<sub>3</sub> до pH 6–7, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из смеси EtOAc–2-PrOH, 1:1. Выход 7.95 г (54%). Бледно-серые кристаллы.

Т. пл. 159–160 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.27 (2H, с,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ); 6.98 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-6); 7.18–7.25 (3H, м, H Ph); 7.27–7.38 (8H, м, H-5, H Ph); 7.40–7.44 (2H, м, H Ph); 7.46–7.50 (3H, м, H Ph); 7.57 (1H, д,  $J = 2.4$ , H-3); 9.32 (1H, уш. с, OH). Найдено, %: C 69.95; H 4.52; N 5.75.  $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 69.86; H 4.40; N 5.82.

**3-(1-Бензил-4,5-дифенил-1H-имидазол-2-ил)-5-бром-2-гидроксибензальдегид (2).** Смесь 4.82 г (10 ммоль) фенола **1**, 5.6 г (40 ммоль) гексаметиленetetрамина и 30 мл трифторуксусной кислоты кипятят в инертной атмосфере в течение 12 ч, охлаждают и прибавляют смесь 14 мл конц. HCl и 28 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Реакционную смесь выливают в 130 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , нейтрализуют конц. водным  $\text{NH}_3$  до pH 6–7, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, очищают колоночной хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент  $\text{CHCl}_3$ ) и перекристаллизовывают из смеси PhMe–2-PrOH, 1:1. Выход 1.78 г (35%). Лимонно-жёлтые кристаллы. Т. пл. 233–235 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.24 (2H, с,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ); 6.95–6.98 (2H, м, H Ph); 7.18–7.24 (3H, м, H Ph); 7.27–7.51 (10H, м, H Ph); 7.68 (1H, д,  $J = 2.5$ , H-4); 7.81 (1H, д,  $J = 2.5$ , H-6); 10.43 (1H, с, CHO). Найдено, %: C 68.31; H 4.02; N 5.45.  $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 68.38; H 4.16; N 5.50.

**8-(1-Бензил-4,5-дифенил-1H-имидазол-2-ил)-6-бром-1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолины] 4a–d** (общая методика). Смесь 1 ммоль соли 3H-индолия **3a–d**, 1 ммоль альдегида **2** и 0.14 мл (1 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  в 10 мл PhMe и 4 мл 2-PrOH кипятят в течение 12 ч, растворитель упаривают, остаток очищают колоночной хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент PhH) и перекристаллизовывают.

**8-(1-Бензил-4,5-дифенил-1H-имидазол-2-ил)-6-бром-1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] (4a).** Выход 0.27 г (41%). Бледно-розовые кристаллы. Т. пл. 122–124 °С (гексан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.15 (6H, с,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.78 (3H, с, 1'- $\text{CH}_3$ ); 4.22 (1H, д,  $J = 15.8$ ) и 4.74 (1H, д,  $J = 15.8$ ,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ); 5.78 (1H, д,  $J = 10.3$ , H-3); 6.36–6.39 (2H, м, H Ph); 6.50–6.54 (3H, м, H-7', H Ph); 6.87 (1H, д,  $J = 10.3$ , H-4); 6.91–7.19 (10H, м, H-5,4',5',6', H Ph); 7.23–7.30 (3H, м, H Ph); 7.41–7.44 (2H, м, H Ph); 7.68 (1H, д,  $J = 2.4$ , H-7). Найдено, %: C 73.95; H 5.10; N 6.22.  $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{BrN}_3\text{O}$ . Вычислено, %: C 74.09; H 5.16; N 6.32.

**8-(1-Бензил-4,5-дифенил-1H-имидазол-2-ил)-5',6-дибром-1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] (4b).** Выход 0.37 г (50%). Бледно-серые кристаллы. Т. пл. 129–131 °С (гептан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.15 (3H, с, 3'- $\text{CH}_3$ ); 1.16 (3H, с, 3'- $\text{CH}_3$ ); 2.73 (3H, с, 1'- $\text{CH}_3$ ); 4.25 (1H, д,  $J = 15.8$ ) и 4.73 (1H, д,  $J = 15.8$ ,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ); 5.76 (1H, д,  $J = 10.3$ , H-3); 6.36–6.40 (3H, м, H-7', H Ph); 6.57–6.60 (2H, м, H Ph); 6.89 (1H, д,  $J = 10.3$ , H-4); 6.96–7.22 (9H, м, H-5,4',6', H Ph); 7.26–7.31 (3H, м, H Ph); 7.41–7.45 (2H, м, H Ph); 7.69 (1H, д,  $J = 2.4$ , H-7). Найдено, %: C 66.35; H 4.58; N 5.47.  $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: C 66.23; H 4.47; N 5.65.

**8-(1-Бензил-4,5-дифенил-1H-имидазол-2-ил)-6-бром-5'-хлор-1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] (4c).** Выход 0.30 г (43%). Бледно-серые кристаллы. Т. пл. 120–121 °С (гексан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.15 (3H, с, 3'- $\text{CH}_3$ ); 1.16 (3H, с, 3'- $\text{CH}_3$ ); 2.73 (3H, с, 1'- $\text{CH}_3$ ); 4.24 (1H, д,  $J = 15.8$ ) и 4.73 (1H, д,  $J = 15.8$ ,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ); 5.76 (1H, д,  $J = 10.3$ , H-3); 6.37–6.40 (2H, м, H Ph); 6.41 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-7'); 6.56–6.60 (2H, м, H Ph); 6.89 (1H, д,  $J = 10.3$ , H-4); 6.98–7.03 (3H, м, H Ph); 7.04 (1H, д,  $J = 2.1$ , H-4'); 7.06–7.16 (4H, м, H-5, H Ph); 7.20 (1H, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 2.1$ , H-6'); 7.25–7.30 (3H, м, H Ph); 7.41–7.45 (2H, м, H Ph); 7.69 (1H, д,  $J = 2.4$ , H-7). Найдено, %: C 70.62; H 4.90; N 5.85.  $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{BrClN}_3\text{O}$ . Вычислено, %: C 70.44; H 4.76; N 6.01.

**8-(1-Бензил-4,5-дифенил-1H-имидазол-2-ил)-6-бром-5'-метокси-1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] (4d).** Выход 0.33 г (47%). Бледно-сиреневые кристаллы. Т. пл. 221–223 °С (гептан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.14 (3H, с, 3'- $\text{CH}_3$ ); 1.16 (3H, с, 3'- $\text{CH}_3$ ); 2.71 (3H, с, 1'- $\text{CH}_3$ ); 3.80 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.22 (1H, д,  $J = 15.8$ ) и 4.74 (1H, д,  $J = 15.8$ ,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ); 5.78 (1H, д,  $J = 10.3$ , H-3); 6.37–6.40 (2H, м, H Ph); 6.41 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-7'); 6.57–6.60 (2H, м, H Ph); 6.71 (1H, д,  $J = 2.5$ , H-4'); 6.77 (1H, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 2.5$ , H-6'); 6.86 (1H, д,  $J = 10.3$ , H-4); 6.96–7.22 (9H, м, H Ph); 7.26 (1H, д,  $J = 2.4$ , H-5); 7.41–7.45 (2H, м, H Ph); 7.68 (1H, д,  $J = 2.4$ , H-7). Найдено, %: C 72.47; H 5.10; N 5.98.  $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{BrN}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 72.62; H 5.22; N 6.05.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы, госконтракт П2346), Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-03-93115) и Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-927.2012.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. А. Волошин, Е. В. Соловьева, С. О. Безуглый, А. В. Метелица, В. И. Минкин, *ХГС*, 1460 (2012).
2. R. C. Bertelson, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Eds.), Plenum Press, New York, 1999, vol. 1, p. 11.
3. V. I. Minkin, *Chem. Rev.*, **104**, 2751 (2004).
4. Б. С. Лукьянов, М. Б. Лукьянова, *ХГС*, 323 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 281 (2005).]
5. S. M. Aldoshin, *J. Photochem. Photobiol., A*, **200**, 19 (2008).
6. J.-R. Chen, J.-B. Wong, P.-Y. Kuo, D.-Y. Yang, *Org. Lett.*, **10**, 4823 (2008).
7. M. Tomasulo, E. Deniz, R. J. Alvarado, F. M. Raymo, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 8038 (2008).
8. B. Seefeldt, R. Kasper, M. Beining, J. Mattay, J. Arden-Jacob, N. Kemnitzer, K. H. Drexhage, M. Heilemann, M. Sauer, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**, 213 (2010).
9. S. A. Ahmed, M. Tanaka, H. Ando, K. Tawa, K. Kimura, *Tetrahedron*, **60**, 6029 (2004).
10. M. Inouye, *Coord. Chem. Rev.*, **148**, 265 (1996).
11. M. V. Alfimov, O. A. Fedorova, S. P. Gromov, *J. Photochem. Photobiol., A*, **158**, 183 (2003).
12. S. Kume, H. Nishihara, *Struct. Bonding*, **123**, 79 (2007).
13. M. I. Zakharova, C. Coudret, V. Pimienta, J. C. Micheau, M. Sliwa, O. Poizat, G. Buntinx, S. Delbaere, G. Vermeersch, A. V. Metelitsa, N. Voloshin, V. I. Minkin, *Dyes Pigm.*, **89**, 324 (2011).
14. Н. А. Волошин, А. В. Чернышев, А. В. Метелица, И. М. Раскита, Е. Н. Волошина, В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 693 (2005).
15. А. В. Чернышев, И. В. Дороган, Н. А. Волошин, А. В. Метелица, В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 447 (2011).
16. А. В. Chernyshev, N. A. Voloshin, I. M. Raskita, A. V. Metelitsa, V. I. Minkin, *J. Photochem. Photobiol., A*, **184**, 289 (2006).
17. M. I. Zakharova, C. Coudret, V. Pimienta, J. C. Micheau, S. Delbaere, G. Vermeersch, A. V. Metelitsa, N. Voloshin, V. I. Minkin, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**, 199 (2010).
18. S. Sarshar, D. Siev, A. M. M. Mjalli, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 835 (1996).
19. J. Hobbey, V. Malatesta, R. Millini, L. Montanari, W. O. N. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3259 (1999).
20. J. Hobbey, V. Malatesta, W. Giroladini, W. Stringo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 53 (2000).
21. J. Hobbey, V. Malatesta, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 57 (2000).
22. Н. А. Волошин, А. В. Метелица, Ж. К. Мишо, Е. Н. Волошина, С. О. Безуглый, А. В. Вдовенко, Н. Е. Шелепин, В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1110 (2003).

Научно-исследовательский институт  
физической и органической химии  
Южного федерального университета,  
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия  
e-mail: photo@ipoc.sfedu.ru

Поступило 27.10.2011

<sup>a</sup> Южный научный центр РАН,  
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Россия  
e-mail: ssc-ras@ssc-ras.ru