

## تهیه ترکیبات فتوکروم آزو اسپرو پیران بر پایه پارانیترو آنیلین و بررسی خواص

## فتوکرومیک آنها

مریم حیدری پور<sup>۱</sup>، نقی سعادتجو<sup>۱\*</sup>، فرحناز نور محمدیان<sup>۲\*</sup>

۱ دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، ایران

۲ گروه مواد رنگزای آلی، پژوهشکده علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۳/۰۶

تاریخ تصحیح: ۹۴/۶/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۲۰

## چکیده

مشتق نیترو آزو اسپرو پیران از واکنش بین باز فیشر و ۵-(۲-نیترو فنیل) دی آزنیل) ۲- هیدروکسی بنزالدهید تهیه شد. ۵-(۲-نیترو فنیل) دی آزنیل) ۲- هیدروکسی بنزالدهید از واکنش آزو کولپلینگ پارانیترو آنیلین و ۲- هیدروکسی بنزالدهید به دست می‌آید. با احیا گروه نیترو مشتق دیگری از آزو اسپرو پیران تهیه شد. که این ترکیبات با روش‌های شناسایی  $IR$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C-NMR$  شناسایی شدند. بررسی خواص فتوکرومیک آنها بیانگر افزایش سرعت واکنش رنگی شدن در حضور استخلاف  $NH_2$  می‌باشد.

کلمات کلیدی: فتوکروم، آزو اسپرو پیران، آزو کولپلینگ، مروسیانین

## ۱- مقدمه

خواص فتوکروم اسپرو پیران‌ها در سال ۱۹۵۲ توسط فیشر<sup>۱</sup> و هرشبرگ<sup>۲</sup> کشف شد [۱]. به مشتقات  $H_2$ -پیران که اتم کربن اشباع آن، همزمان عضوی از دو حلقه باشد اسپرو پیران گفته می‌شود (شکل ۱). خواص فتوکروم اسپرو پیران فقط در فاز محلول مشاهده می‌شود. اسپرو پیران در فرم بسته غیرقطبی و دو نیمه مولکول عمود برهم هستند. بنابراین جفت شدن الکترونی<sup>۳</sup> بین این دو نیمه مولکول کم خواهد بود و بیرنگ می‌باشد که فرم اسپرو (SP) می‌نامند. در اثر تابش نور ماوراء بنفش (UV) پیوند کربن -اکسیژن شکسته می‌شود و کربن اسپرو که هیبریداسیون  $sp^3$  دارد هیبریداسیون  $sp^2$  به دست می‌آورد و مسطح می‌شود. در نتیجه‌ی این تغییر بزرگ در حالت هندسی ملکول، خواص شیمیایی ملکول نیز دستخوش تغییرات عمده‌ای می‌شود [۲،۳]. اصلی‌ترین تغییر اندازه‌ی سیستم آروماتیک است که از محدوده‌ی داخل حلقه‌ها فراتر رفته و در فاصله‌ی بین اکسیژن و نیتروژن گسترده می‌شود. در اثر این سیستم کانبوگه مولکول رنگی می‌شود. تغییر دیگر ایجاد، یک حالت یون-

Email: nsaadatjoo@semnan.ac.ir

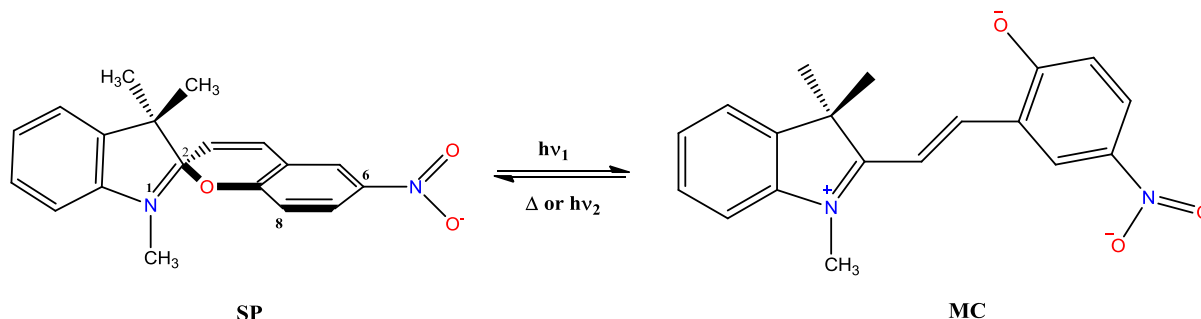
Email: nour@icrc.ac.ir

<sup>1</sup> Fischer<sup>2</sup> Hirshberg<sup>3</sup> Electronic coupling

\* نویسنده مسئول: استاد شیمی کاربردی دانشگاه سمنان

\* نویسنده مسئول: دانشیار شیمی آلی پژوهشکده علوم و فناوری رنگ

دوقطبی بین اکسیژن و نیتروژن است که در نتیجه یک ممان دوقطبی در فرم باز مولکول ایجاد می‌کند که این فرم باز مروسیانین (MC) نام دارد [۴].



شکل ۱. شکل فضایی یک مولکول اسپیروپیران در حالت بسته و در حالت باز و صفحه‌ای

تغییر در طیف جذبی منجر به تغییر در خواص فیزیکی مواد فتوکرومیک از قبیل ضریب شکست، ثابت دی الکتریک، پتانسیل اکسایش/کاهش و ساختار هندسی می‌شود [۵-۸]. مواد فتوکرومیک برای ساخت لنزهای پلاستیکی عینک‌های آفتابی، حافظه‌های نوری [۹]، سوئیچ‌های نوری [۱۰]، سنسورها [۱۱] استفاده می‌شوند و کاربردهای بیولوژیکی [۱۲، ۱۳] نیز دارند. اسپیرو پیران‌ها از واکنش بین باز فیشر و ۲-هیدروکسی بنزالدهید تهیه می‌شوند. از آنجایی که پایداری و حساسیت نوری اسپیروپیران‌ها شدیداً به استخلاف بستگی دارد. اسپیرو پیران‌هایی با گروه‌های متفاوت در موقعیت ۱ و ۶ یا ۸ تهیه شدند (شکل ۱). که این گروه‌ها می‌توانند  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$  باشند. حضور گروه  $\text{NO}_2$  در موقعیت ۶ و  $\text{OCH}_3$  در موقعیت ۸ باعث پایداری فرم مروسیانین شده و واکنش رنگی شدن سریعتر صورت می‌گیرد [۱۴]. از حضور گروه  $\text{COOH}$  در موقعیت ۱ برای اتصال مولکول اسپیروپیران به بسترهای پلیمری استفاده می‌شود [۱۵].

آزو اسپیروپیران‌ها دسته‌ای از اسپیروپیران‌ها می‌باشند که از اتصال گروه آزو با استخلاف‌های متفاوت به سیستم اسپیرو و نتیجتاً افزایش طول سیستم کانونیک تهیه می‌شود. تهیه و شناسایی خواص فتوکرومیک آزو اسپیروپیران‌ها کمتر مورد توجه بوده است [۱۶-۱۸]. در کار اخیر دو نمونه از ترکیبات آزو اسپیرو پیران تهیه و خواص فتوکرومیک آنها بررسی شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

تمام مواد شیمیایی استفاده شده در این تحقیق از جمله: پارا نیترو آنیلین (که در آب داغ نوبلور شد)، ۲-هیدروکسی بنزالدهید و باز فیشر، از شرکت مرک خریداری شد. از دستگاههای نقطه‌ی ذوب THERMO SCIENTEFIC 9100، طیف سنج مادون قرمز IR Shimadzu FT-IR-8400s (با استفاده از قرص KBr)، طیف سنج 1652PC

UV-Vis SHIMADZU، طیف سنج  $^1\text{H}$ ،  $^{13}\text{C}$ -NMR BRUKER 400 MHz مدل استفاده شد. همچنین از لامپ ماوراءبنفش (UV) ۸ وات به عنوان منبع نور برای مطالعه واکنشهای باز شدن حلقه و خواص فتوکرومیک استفاده شد.

### ۲-۲- روش تهیه ۵-۲-۴- نیترو فنیل (دی آزنیل) ۲- هیدروکسی بنزآلدهید (ترکیب آزو ۱)

محلول سدیم نیتريت (۲۳/۲ میلی مول، ۱/۶ گرم) در ۵ میلی لیتر آب به محلول ۲- هیدروکسی بنزآلدهید (۲۱/۸ میلی مول، ۲/۸ گرم) در ۱۰ میلی لیتر آب شامل ۱/۸ گرم NaOH در دمای  $5^\circ\text{C}$  اضافه شد. محلول حاصل قطره قطره به محلول پارا نیترو آنیلین (۲۳/۲ میلی مول) در ۱۰ میلی لیتر کلریدریک اسید ۱٪ در دمای  $0^\circ\text{C}$  اضافه شد. مخلوط حاصل مدت ۱ ساعت هم زده شد و رسوب حاصل صاف گردید و ۳ بار با آب مقطر شستشو داده شد محصول رسوب نهایی در استونیتریل نوبلور شد و رسوبات قرمز رنگ خالص به دست آمد [۲۰، ۲۱]. راندمان محصول ۶۰٪ و نقطه ذوب آن  $194-192^\circ\text{C}$  است. داده های طیف IR ترکیب آزو ۱ به صورت زیر است:

IR(KBr):  $3524$  (OH),  $1483$  (N=N),  $2879$  (CH=),  $1667$  (C=O),  $1286$  (C-N),  $1523, 1345$  (N=O)

### ۲-۳- روش تهیه ۱،۳،۳-تری متیل-۶-۴-نیتروفنیل (دی آزنیل) اسپيرو-کرومن-۲، ۲'-ايندولين] (ترکیب فتوکروم ۲)

در بالن ۱۰۰ میلی لیتری دو دهانه مجهز به مبرد مقدار ۱ میلی مول (۲۷۱/۰ گرم) از ترکیب آزو ۱ و ۵۰ میلی لیتر اتانول ریخته و حرارت داده شد. سپس ۱ میلی مول باز فیشر<sup>۱</sup> (۱۷۳/۰ گرم) که در ۵ میلی لیتر اتانول حل شده است، قطره قطره اضافه شد مخلوط به مدت ۲ ساعت رفلکس شد. رسوبات نارنجی رنگ تشکیل شد که پس از صاف کردن با اتانول شستشو داده شد. راندمان محصول ۹۰٪ و نقطه ذوب آن  $202-203^\circ\text{C}$  است داده های طیف IR و NMR ترکیب فتوکروم ۲ به صورت زیر است:

IR(KBr):  $1446$  (N=N),  $2962$  (CH=),  $1606$  (C(3)=C(4)),  $1278$  (C(2)-N),  $1022$  (C(2)-O),  $1521, 1346$  (N=O).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ۱/۲۰ (s, 1 Me); ۱/۳۳ (s, 1 Me); ۲/۷۷ (s, NMe); ۵/۸۰ (d,  $^3J_{\text{HH}} = 10/3$ , ۱ H-C(3)); ۶/۵۶-۸/۳۷ (m, ۱۱ arom.H, ۱ H-C(4)).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ۲۰، ۲۵، ۲۸ (CH<sub>3</sub>); ۵۲، ۵۳ (C(3'), C(2)); ۱۲۱، ۱۲۷ (C(4), C(3)); ۱۰۶-۱۵۸ (۱۸ arom.C)

### ۲-۴- روش تهیه روش تهیه ۱،۳،۳-تری متیل-۶-۴-آمینوفنیل (دی آزنیل) اسپيرو-کرومن-۲، ۲'-ايندولين] (ترکیب فتوکروم ۳)

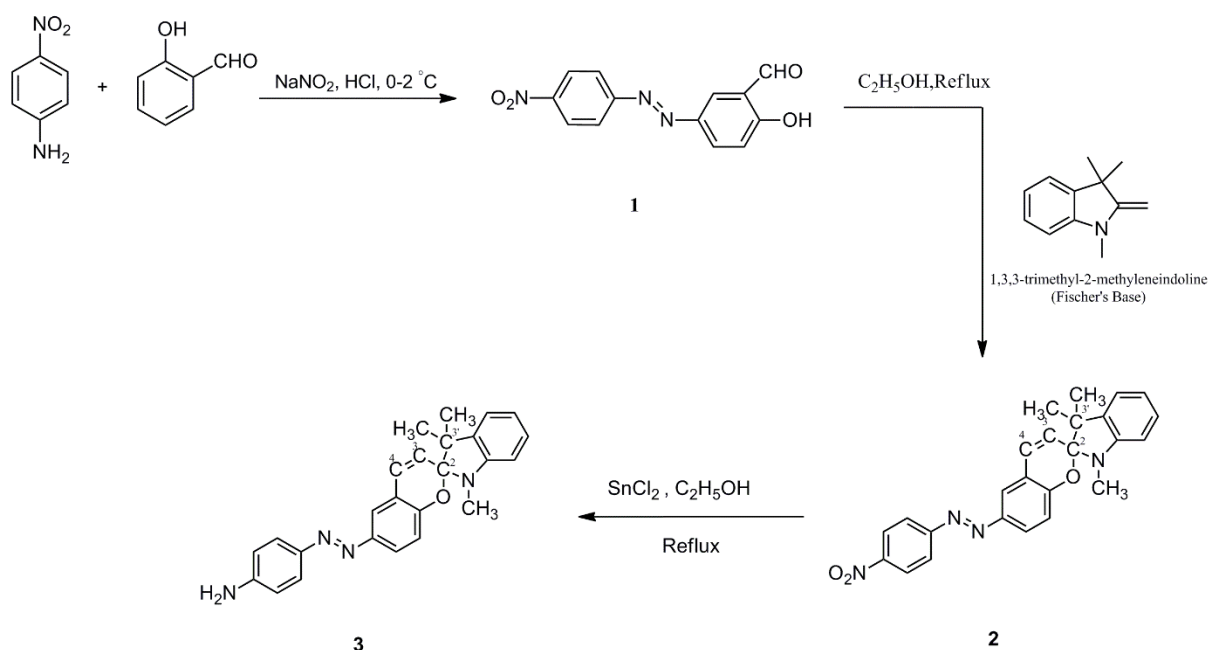
<sup>1</sup> 1,3,3-trimethyl-2-methyleneindoline (Fischer's Base)

در بالن ۱۰۰ میلی لیتری تک دهانه مجهز به مبرد مقدار ۱ میلی مول (۳۹۶/۰ گرم) از ترکیب فتوکروم ۲ و ۵۰ میلی لیتر اتانول ریخته و ۱۰ میلی مول (۲/۲۵ گرم)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  اضافه شد مدت ۲ ساعت رفلکس شد پس از سرد شدن مخلوط با اضافه کردن آمونیاک ۱۲٪ مخلوط را تا pH ۹ بازی شد. استخراج ۳ بار هر بار با اضافه کردن ۱۵ میلی لیتر اتیل استات انجام شد اتیل استات با دستگاه تبخیر روتاری<sup>۱</sup> جدا شد و ترکیب فتوکروم به دست آمد. راندمان محصول ۹۰٪ و نقطه ذوب آن  $186 - 184^\circ\text{C}$  است. داده های طیف IR ترکیب فتوکروم ۳ به صورت زیر است:

IR(KBr): ۳۳۲۸, ۳۴۱۳ (NH), ۱۴۵۶ (N=N), ۲۹۷۷ (CH=), ۱۶۱۲ (C(3)=C(4)), ۱۲۲۴ (C(2)-N), ۱۰۲۰ (C(2)-O).

### ۳- نتایج و بحث

ترکیب آزو ۱ از واکنش دی آزو تاسیون پارا نیترو آنیلین با ۲- هیدروکسی بنزالدهید تهیه شد ترکیب آزو ۱ با باز فیشر کوپل شد و ترکیب فتوکروم ۲ با راندمان بالا تولید شد ترکیب فتوکروم ۳ با احیای گروه نیترو تهیه شد (شکل ۲). ترکیبات ۳- ۱ با  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ - NMR و FT-IR شناسایی شدند.



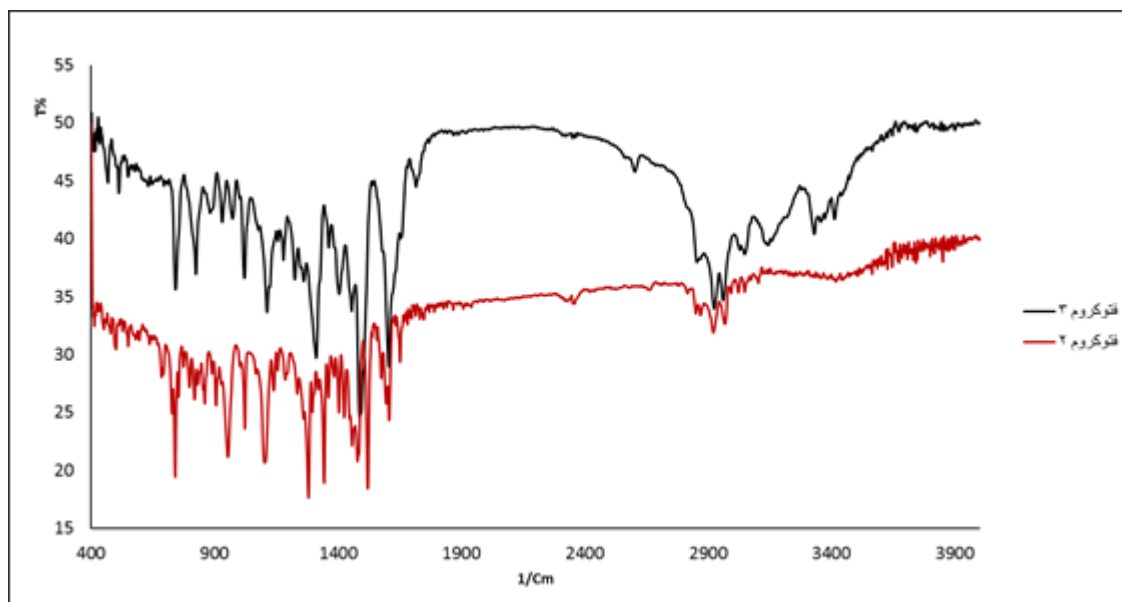
شکل ۲. تهیه ترکیبات ۱-۳

در طیف FT-IR ترکیب ۱ پیک در ناحیه  $3524\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده ارتعاش کششی گروه OH می باشد گروه آزو در ناحیه  $1483\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود. پیک در ناحیه  $2879\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-H آروماتیک و پیک در ناحیه  $1667\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه C=O آلدئید می باشد. پیک مربوط به گروه  $\text{NO}_2$  در ناحیه  $1523$  و  $1345\text{ cm}^{-1}$  مشاهده

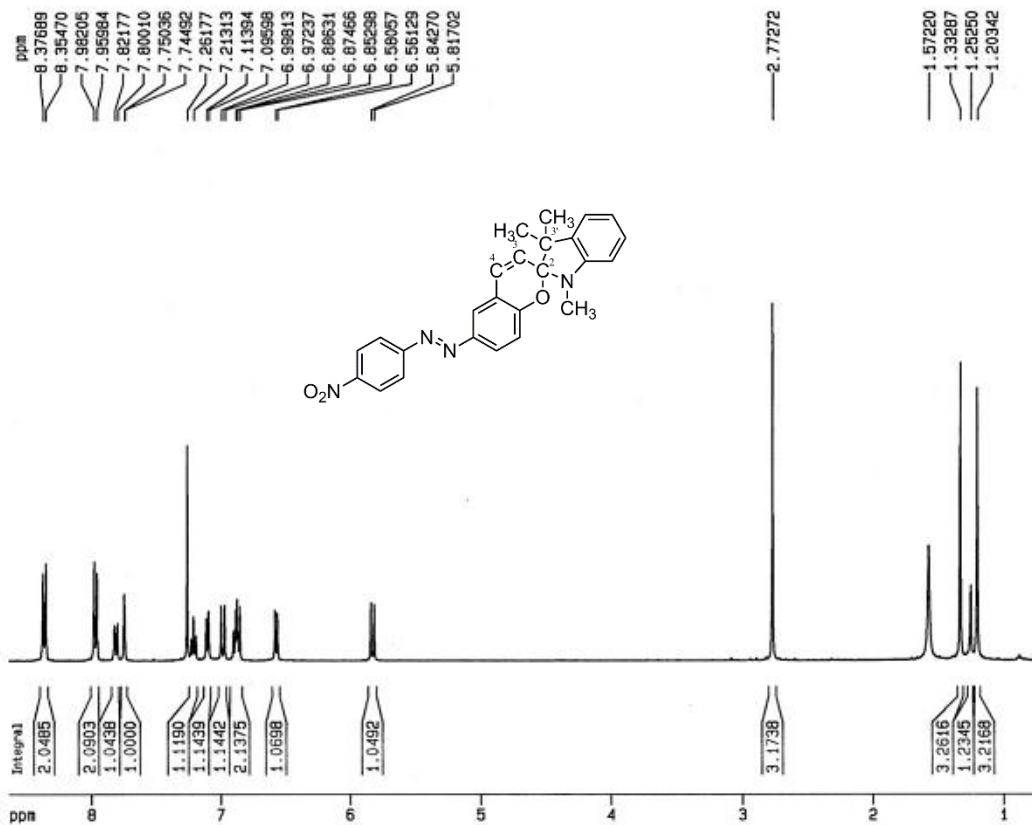
<sup>1</sup> Rotary evaporator

می‌شود. در طیف FT-IR ترکیب ۲ پیک در ناحیه  $2962\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه C-H آروماتیک و در ناحیه  $1278\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C(2)-N می‌باشد. گروه آزو در ناحیه  $1446\text{ cm}^{-1}$  و گروه  $\text{NO}_2$  در ناحیه  $1521$  و  $1346\text{ cm}^{-1}$  پیک ارتعاش کششی C(2)-O در  $1022\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی C(3)=C(4) در  $1606\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند (شکل ۳). طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ۲ سیگنال یکتایی در ناحیه ppm  $1/20$  و  $1/33$  مربوط به گروه‌های متیل که دیاستروتاپیک هستند. مشاهده می‌شود سیگنال یکتایی در ناحیه  $2/77$  مربوط به گروه NMe می‌باشد هیدروژن C(3) , C(4) به صورت سیگنال دوتایی با ثابت کوپلاژ  $10/3\text{ Hz}$  در ناحیه ppm  $5/8$  و  $7/0$  مشاهده می‌شود که مشخصه‌ی اصلی گروه اسپروپیران می‌باشد و  $11$  هیدروژن آروماتیک در ناحیه ppm  $6/56-8/37$  مشاهده می‌شود (شکل ۴).

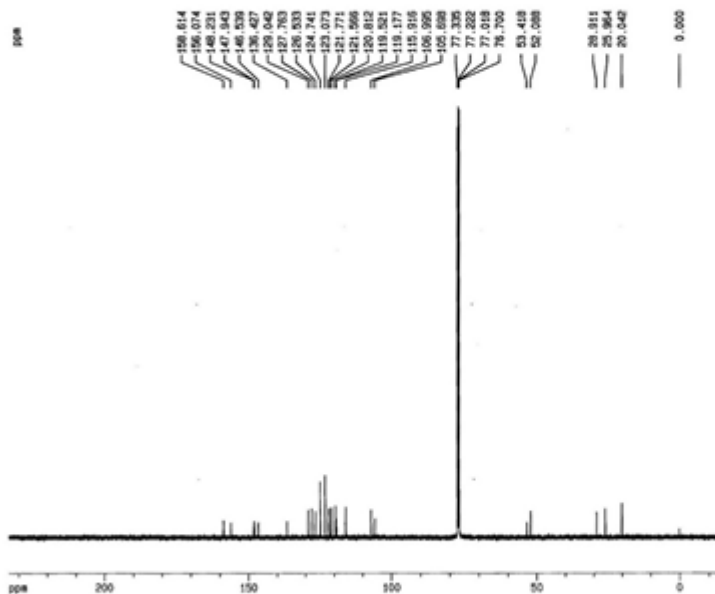
طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  ترکیب ۲ کربن  $2,3$  و کربن‌های متیل در ناحیه ppm  $20-53$  مشاهده می‌شوند. کربن ۳،۴ در ppm  $121$  و  $127$  ظاهر می‌شوند و کربن‌های ناحیه آروماتیک در ناحیه ppm  $106-158$  مشاهده می‌شوند (شکل ۵). در طیف FT-IR ترکیب ۳ در ناحیه  $3328$  و  $3413\text{ cm}^{-1}$  پیک ارتعاش کششی NH مشاهده می‌شود که نشان دهنده احیای گروه نیترو می‌باشد. پیک در ناحیه  $2977\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه C-H آروماتیک و در ناحیه  $1224\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C(2)-N می‌باشد. گروه آزو در ناحیه  $1456\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی C(2)-O در  $1020\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی C(3)=C(4) در  $1612\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند (شکل ۳).



شکل ۳. طیف IR ترکیبات فتوکروم ۲ و ۳ در قرص KBr



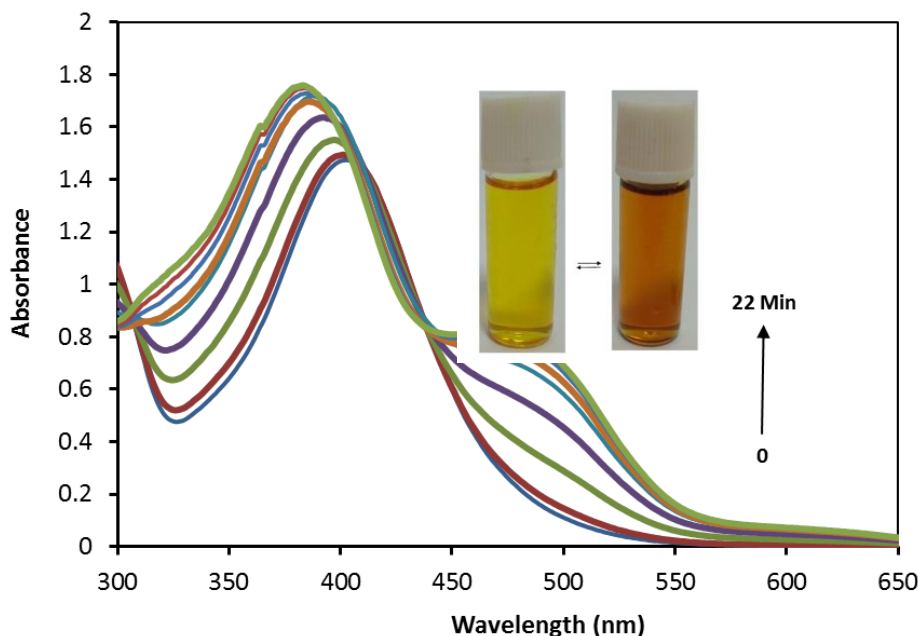
شکل ۴. طیف <sup>1</sup>H-NMR 400MHz ترکیب فتوکروم ۲ در حلال CDCl<sub>3</sub>



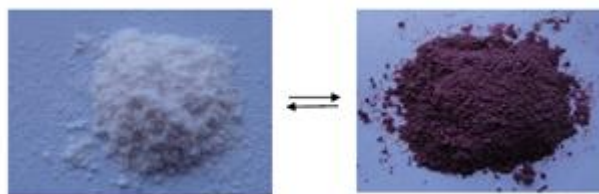
شکل ۵. طیف <sup>13</sup>C-NMR 400MHz ترکیب فتوکروم ۲ در حلال CDCl<sub>3</sub>

## ۳-۱- بررسی خواص فتوکرومیک نمونه های فتوکروم ۲،۳:

برای بررسی خواص فتوکرومیک نمونه ها محلولی با غلظت  $10^{-4}$  مولار در حلال دی کلرومتان تهیه شد. طیف UV-Vis نمونه ها در سل های کوارتز قبل از نوردهی و پس از نوردهی آنها با لامپ UV ۸ وات با طول موج ۲۵۴ nm در فواصل زمانی ثبت شد. نوردهی تا زمانی ادامه داشت که افزایش جذب مشاهده نشود و به حالت ثابت برسد. نتایج نشان می دهد خواص فتوکرومیک مولکول های آزواسپیروپیران به نوع استخلاف ها بستگی دارد به طوری که در ترکیب فتوکروم ۲ که استخلاف الکترون کشنده  $\text{NO}_2$  حضور دارد تغییر رنگ واضح نیست. و زمان نوردهی برای تغییر رنگ ۲۰ دقیقه می باشد (شکل ۶). در ترکیب فتوکروم ۳ که گروه الکترون دهنده  $\text{NH}_2$  حضور دارد زمان نوردهی در حدود ۲ دقیقه می باشد (شکل ۸) و ترکیب سریعتر رنگی می شود.



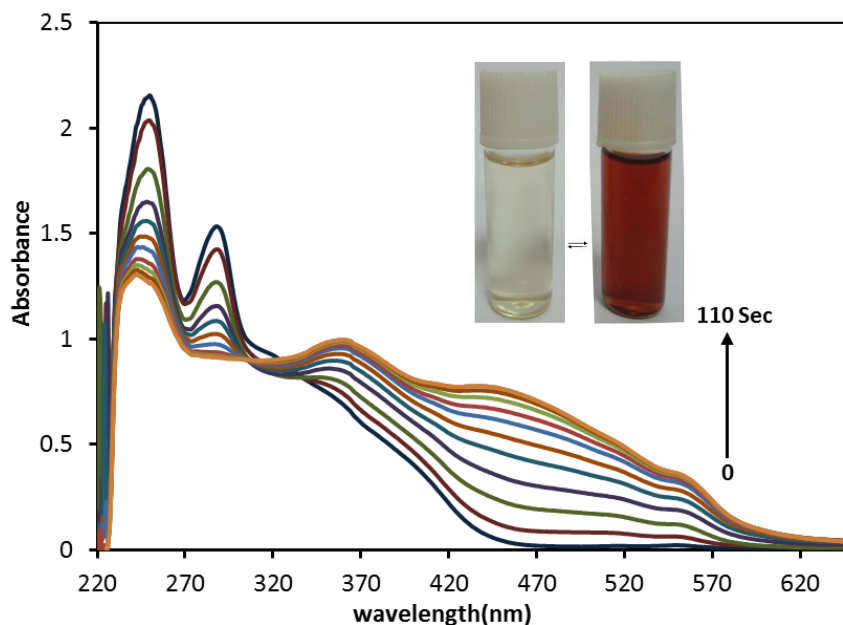
شکل ۶. طیف UV-Vis ترکیب فتوکروم ۲ با غلظت  $10^{-4}$  مولار در فواصل نوردهی مختلف در حلال دی کلرو متان



شکل ۷. رنگی شدن ترکیب فتوکروم ۲ در سیلیکاژل

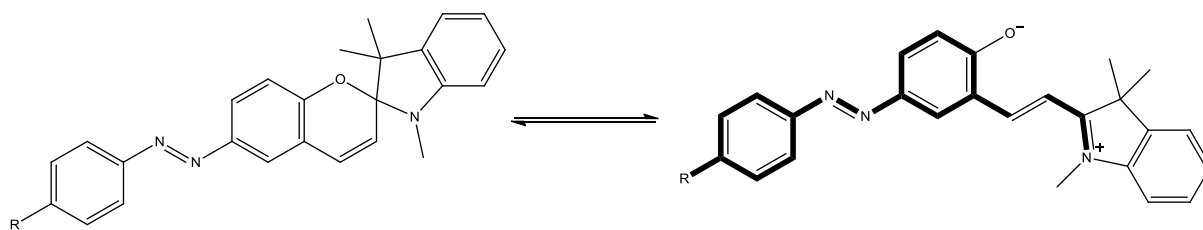
اگر ترکیب فتوکروم ۲ با سیلیکاژل با غلظت ۱٪ مخلوط شود و ۱ میلی لیتر حلال دی کلرو متان اضافه شود در نور محیط در زمان ۵ دقیقه همانطوریکه در شکل ۷ نشان داده شده است به رنگ ارغوانی در می آید. ترکیبات اسپرو پیران در

حلال و بسترهای قطبی سریعتر رنگی می‌شوند. زیرا فرم رنگی یا به عبارتی فرم مروسیانین قطبی است و در حلال‌ها و بسترهای قطبی پایدارتر می‌باشد.



شکل ۸. طیف UV-Vis ترکیب فتوکروم ۳ با غلظت  $10^{-4}$  مولار در فواصل نوردهی مختلف در حلال دی کلرو متان

نتایج به دست آمده نشانگر آن است که استخلاف  $\text{NH}_2$  در نیمه آزو مولکول بار مثبت روی N را پایدارتر می‌کند و منجر به افزایش پایداری فرم مروسیانین می‌گردد (شکل ۹). و به علت پایداری فرم مروسیانین ترکیب فتوکروم ۳ سریعتر رنگی می‌شود.



شکل ۹. فرم اسپيرو و مروسیانین آزو اسپيرو پیران و طول کانجوگه در فرم مروسیانین

حضور گروه الکترون کشنده  $\text{NO}_2$  در موقعیت ۶ باعث پایداری فرم مروسیانین از طریق اثر رزونانس و افزایش سرعت رنگی شدن مولکول می‌گردد. در مورد ترکیب فتوکروم ۲ که استخلاف الکترون کشنده  $\text{NO}_2$  از طریق سیستم کانجوگه آزو به موقعیت ۶ مولکول اسپيرو پیران متصل شده تغییر رنگ در حلال دی کلرو متان محسوس نیست. اثرات استخلاف که از طریق سیستم کانجوگه آزو به بخش بنزو پیران مولکول متصل می‌شوند با استخلافی که مستقیم و بدون افزایش طول کانجوگه به

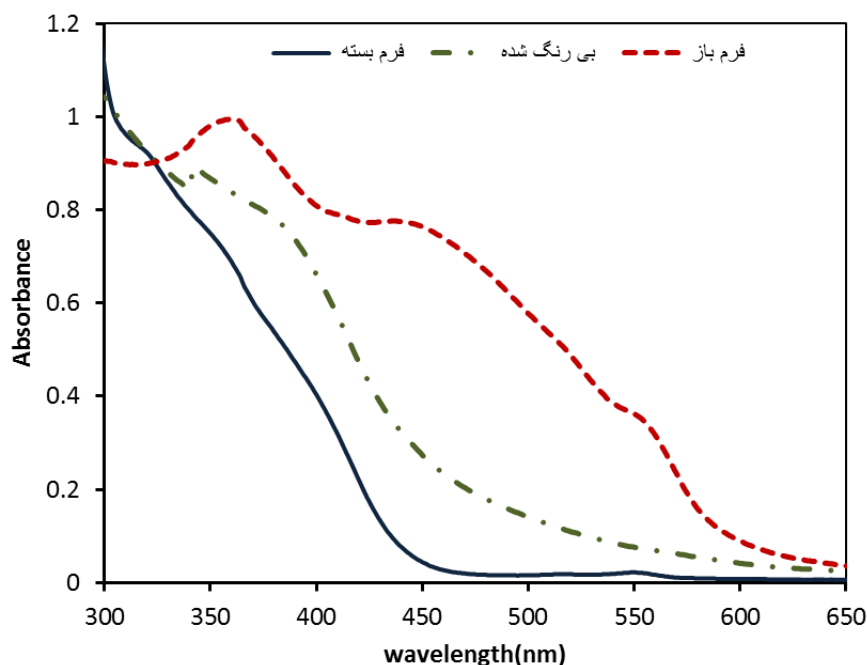


بخش بنزوپیران متصل می‌شود متفاوت است [۱۴,۲۲]. بنابراین می‌توان با سیستم کانجوگه آزو گروه‌های الکترون دهنده و کشنده متفاوت به مولکول متصل کرد و اثرات استخلاف را روی سرعت رنگی شدن مولکول بررسی کرد.

### ۲-۳- واکنش برگشت گرمایی

برگشت پذیر بودن رنگ از شروط لازم ترکیبات فتوکروم است. این بازگشت بنا به ساختار ملکولی و شرایط محیط، می‌تواند گرمایی یا به کمک نور مرئی باشد [۱۴].

در آزمایش بازگشت گرمایی، ابتدا غلظت مشخصی از نمونه‌ها در حلال دی‌کلرومتان تهیه و طیف جذبی این محلول ثبت شد. سپس، محلول در معرض تابش فرابنفش، رنگی شده و طیف جذبی آن ثبت گردید. با جداسازی حلال فرم رنگی پودر رنگی باقیمانده با حلال دی‌متیل‌فرمامید به حجم رسید تا غلظت ثابت بماند. محلول رنگی در حمام روغن مجهز به دماسنج تا بی‌رنگ شدن کامل محلول گرما داده شد و دما و طیف محلول بی‌رنگ شده ثبت گردید [۱۶] (شکل ۱۰). طیف جذبی پس از بی‌رنگ شدن گرمایی حذف کامل پیک مرئی را نشان می‌دهد. که این طیف کاملاً بر طیف جذبی فرم بسته منطبق نیست. که می‌تواند به علت تغییر غلظت محلول پس از حرارت دادن باشد. یا به علت جذب مواد تخریب شده طی رفت و برگشت نوری و همچنین بیرنگ شدن گرمایی است.



شکل ۱۰. بی رنگ شدن حرارتی ترکیب فتوکروم ۲

#### ۴- نتیجه گیری

با واکنش ساده آزو کوپلینگ سیستم کانجوگه آزو به بخش بنزو پیران مولکول فتوکروم متصل می‌شود. و با به کارگیری سیستم کانجوگه آزو می‌توان مواد فتوکرومیکی طراحی کرد که استخلافهای متفاوتی روی حلقه بنزن نیمه آزو مولکول و روی حلقه بنزن بنزو پیران داشته باشد. با این روش تهیه طیف وسیعی از آزو اسپیرو پیران‌ها و بررسی اثر استخلاف روی سرعت رنگی شدن مولکول فتوکروم امکان پذیر است.

#### ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه سمنان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

#### ۶- مراجع

- [1] E. Fischer, Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.* (1952) 4522.
- [2] Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 2304.
- [3] V. I. Minkin, *Chem. Rev.* **104** (2004) 2751.
- [4] B. Seefeldt, R. Kasper, M. Beining, J. Mattay, J. Arden-Jacob, N. Kemnitzer, K. H. Drexhage, M. Heilemann and M. Sauer, *Photochem. Photobiol. Sci.* **9** (2010) 213-220
- [5] Y. S. Nam, I. Yoo, O. Yarimaga, I. S. Park, D. H. Park, S. Song, J. M. Kim and C. W. Lee, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **50** (2014) 4251-4254.
- [6] R. Ranganathan, K. Sasikumar and P. Keblinski, *J. Appl. Phys.* **117** (2015).
- [7] S. Ruetzel, M. Diekmann, P. Nuernberger, C. Walter, B. Engels and T. Brixner, *J. Chem. Phys.* **140** (2014).
- [8] L. Zhang, L. W. Dai, Y. Rong, Z. Z. Liu, D. Y. Tong, Y. J. Huang and T. Chen, *Langmuir.* **31** (2015) 1164-1171.
- [9] Berkovic, G., V. Krongauz, and V. Weiss, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1741-1754.
- [10] Andreasson, J., et al., *J Am Chem Soc.* **128** (2006) 16259-65.
- [11] P. K. Patel, V. K. Johns, D. M. Mills, J. E. Boone, P. Calvo-Marzal and K. Y. Chumbimuni-Torres, *Electroanalysis.* **27** (2015) 677-683.
- [12] M. Hammarson, J. R. Nilsson, S. M. Li, P. Lincoln and J. Andreasson, *Chemistry-a European Journal.* **20** (2014) 15855-15862.
- [13] F. Jonsson, T. Beke-Somfai, J. Andreasson and B. Norden, *Langmuir.* **29** (2013) 2099-2103.
- [14] Dürr, H. and H. Bouas-Laurent, *Photochromism : molecules and systems.* Rev. ed. 2003, Amsterdam ; Boston: Elsevier. liii, p.314-466.
- [15] Weiguo Tian , Jintao Tian, *Langmuir.***30** (2014) 3223
- [16] F. Nourmohammadian and A. A. Abdi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **34** (2013) 1727.
- [17] I. R. Mardaleishvili, L. S. Kol'tsova, N. L. Zaichenko, A. I. Shienok, P. P. Levin and A. S. Tatikolov, *High Energy Chem.* **49** (2015) 30-35.
- [18] 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 and V. I. Minkin, *Dyes Pigm.* **89** (2011) 324-329.
- [19] J. G. Zhi, B. Y. Zhang, B. L. Zang and G. H. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.* **85** (2002) 2155-2162.

[20] Khanmohammadi H, Darvishpour M, *Dyes Pigm.* **81** (2009)167.

[21] Myung-Jin Lee, Byung-Woo Yoo, Sung-Tae Shin, Sam-Rok Keum, *Dyes Pigm.* **51** (2001) 15.