

سنتز ۱،۳-دی آزابی سیکلو[۰.۱.۳] هگز-۳-ان-۲-یل- $4H$ -کرومن-۴-اون ها به عنوان

ترکیبات فتوکرومیک

معصومه درزی درونکالا، حمزه کیانی*

دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۱۳

تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۰/۰۵

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۱۶

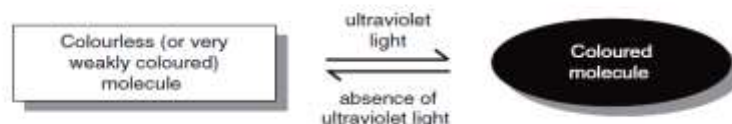
چکیده

از واکنش سه جزئی آمونیوم استات با ۳-فرمیل کرومن و کتوآزیریدین‌های از پیش تهیه شده در اتانول مطلق به عنوان حلال، برخی از مشتقات هتروسیکلی ۱،۳-دی آزابی سیکلو[۰.۱.۳] هگز-۳-ان-۲-یل- $4H$ -کرومن-۴-اون‌ها برای اولین بار سنتز شدند. کتوآزیریدین‌ها از واکنش چالکون‌ها با محلول برم در کلروفرم و سپس واکنش ترکیبات کتودی‌برمید حاصل با محلول اتانولی آمونیاک سنتز شدند. ساختار ترکیبات فتوکرومیک سنتز شده‌ی جدید با استفاده از طیف‌های فروسرخ، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای و فرابنفش-مربی شناسایی شد. نتایج حاصل از بررسی طیف‌های فرابنفش-مربی ترکیبات فتوکرومیک سنتز شده در زمان‌های متفاوت پس از تابش‌دهی با نور فرابنفش حاکی از بروز رفتار فتوکرومیک در محلول می‌باشد. مشتقات جدید ۱،۳-دی آزابی سیکلو[۰.۱.۳] هگز-۳-ان-۲-یل- $4H$ -کرومن-۴-اون‌ها در حالت جامد و محلول رفتار فتوکرومیکی خوبی نشان دادند.

کلمات کلیدی: ۱،۳-دی آزابی سیکلو[۰.۱.۳] هگز-۳-ان-۲-یل- $4H$ -کرومن-۴-اون، ۳-فرمیل کرومن، کتوآزیریدین، فتوکرومیک.

۱- مقدمه

فتوکرومیسم تغییر رنگ برگشت‌پذیر بین ایزومرهای نوری دارای طیف‌های جذبی متفاوت می‌باشد که معمولاً تغییر رنگ بواسطه‌ی تابش نور انجام می‌شود. منبع تابش می‌تواند نور فرابنفش، نور خورشید، نور یک لامپ جیوه‌ای یا یک لامپ گزنونی، نور مرئی و یا فروسرخ باشد (شکل ۱) [۱-۱۵].



شکل ۱- طرح کلی تغییر رنگ در ترکیبات فتوکرومیک

پدیده‌ی تغییر رنگ در اولین نمونه از فرآیندهای فتوکرومیک در اواخر قرن نوزدهم در کمپلکس‌های آلی فلزی و در ترکیبات آلی کشف شد. فریتش^۱ اولین فردی بود که پدیده‌ی فتوکرومیسم را در سال ۱۸۶۷ میلادی تشریح کرد و گزارش داد که

hkiyani@du.ac.ir

* نویسنده مسئول: دانشیار شیمی آلی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

^۱ Fritsch

محلول نارنجی رنگ تتراسن در روشنایی سفید و در تاریکی رنگی می‌شود [۱]. در سال ۱۹۵۲ هیرشبرگ^۱ عبارت فتوکرومیسم را از واژه‌های یونانی فوس^۲ (به معنای نور) و کروما^۳ (به معنای رنگ) برای توصیف این پدیده پیشنهاد کرد. فتوکرومیسم در دهه‌ی ۱۹۶۰ میلادی به موازات توسعه‌ی روش‌های فیزیکی (IR, NMR, X-Ray, UV و...) و روش‌های سنتز آلی گسترش یافت و از دهه‌ی ۱۹۸۰ به بعد توسعه روز افزونی پیدا کرد [۴-۱]. در فرآیند فتوکرومیک برخی از ویژگی‌های این ترکیبات و خواص فیزیکوشیمیایی آن‌ها مثل ساختارهای الکترونی و مولکولی [۱۶]، رنگ [۱۷]، رسانایی الکتریکی [۱۸]، ضریب شکست [۱۹]، ثابت‌دی‌الکتریک [۲۰]، پتانسیل اکسایش-کاهش [۲۱]، حلالیت [۲۲]، گرانیوی [۲۳]، ممان الکتریکی [۲۴]، انتقالات فازی [۲۵]، الکترولومینسانس و فتولومینسانس [۲۶] تغییر می‌کنند و بواسطه همین تغییرات از ترکیبات فتوکرومیک در زمینه‌های مختلفی همانند: ذخیره‌سازی نوری داده‌ها، دستگاه‌های سویچ‌زنی نوری، عینک‌های محافظ خورشیدی، عینک‌های ایمنی، فیلترهای نوری، نمایشگرها، حافظه‌های نوری، حسگرها، شیشه‌های جلوی اتومبیل، علائم کنترل مدارک رمزدار مثل گذرنامه و اسکناس، اسباب‌بازی‌ها، عدسی‌های چشمی، چاپ‌های جدید، دستگاه‌های ضبط و نگهداری اطلاعات، چاپ‌های ترموکرومیک نشان دهنده‌های دما، دماسنج‌ها، پنجره‌های ساختمان‌ها، تجزیه و تحلیل داده‌ها، پلیمرها، تشخیص خوردگی در فلزات، تغییرات اسیدپتته مواد، فشارسنج‌های مهندسی و حسگرهای فشار در جریان گازها استفاده می‌شود [۴۶-۱]. تاکنون بسیاری از ترکیبات فتوکرومیک سنتز شده‌اند که تنها تعداد اندکی از آن‌ها در حالت بلوری دستخوش واکنش‌های فتوکرومیک می‌شوند. نمونه‌هایی از ترکیبات بلوری فتوکرومیک پاراسیکلوفان‌ها، *N*-سالیسیلیدن‌آنیلین‌ها (آنیل‌ها)، ۲-(۴،۲-دی-نیتروبنزیل)پیریدین‌ها، بی‌سیکلیک آزیریدین‌ها (۳،۱-دی‌آزایی سیکلو [۰.۱۳] هگز-۳-ان‌ها) و برخی از اسپروپیران‌ها و اسپروواگزازین‌ها می‌باشند. ۳،۱-دی‌آزایی سیکلو [۰.۱۳] هگز-۳-ان‌ها دسته‌ای از ترکیبات آلی هستند که خواص فتوکرومیک منحصر به فردی دارند و تحت تابش UV پایدار هستند. این ترکیبات مولکول‌های پایدار دوتایی^۴ تولید کرده و در حالت بلوری واکنش‌های فتوکرومیک از خود نشان می‌دهند [۴۵-۵۰].

واکنش‌های چندجزیی دسته‌ای از فرآیندهای با اهمیت جذاب برای سنتز ترکیبات آلی مختلف از جمله هتروسیکل‌ها بوده و نزد شیمی‌دانان و داروسازانی که با سنتز ترکیبات مفید آلی سروکار دارند، جایگاه خاصی دارند. در این واکنش‌های کارآمد، پربازده، ایمن و سازگار با محیط زیست سه یا تعداد بیشتری واکنش‌دهنده به‌طور تک-ظرف با یکدیگر واکنش داده و معمولاً بدون نیاز به جداسازی و خالص‌سازی حدواسط‌ها به مولکول‌های نهایی مدنظر که دارای قریب به اتفاق اتم‌های واکنش‌دهنده هستند، تبدیل می‌شوند. تشکیل فرآورده‌ها با ساختارها و گروه‌های عاملی متنوع، صرفه‌جویی اتمی و مولکولی، تشکیل چندین

¹ Hirshberg

² Phose

³ Chroma

⁴ Bistable

پیوند در یک مرحله به جای چندین مرحله، عدم نیاز به شرایط سخت جهت انجام واکنش، از جمله برخی مزایای واکنش‌های چندجزیی است [۵۶-۵۱].

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک و آلد ریچ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با صفحه آلومینیومی و سیلیکاژل F₂₅₄ 60 مرک (Art No: 7730) و لامپ فرابنفش استفاده شده است. دمای ذوب فرآورده‌های سنتز شده به وسیله‌ی دستگاه الکتروترمال ۹۱۰۰ تعیین و به طور تصحیح نشده ارائه شده‌اند. طیف‌های مادون قرمز (IR) به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر پریکین-المر RXI و با استفاده از قرص‌های KBr ثبت شدند. طیف‌های ¹H NMR و ¹³C NMR توسط دستگاه بروکر 400 AVANCE به دست آمده است. چالکون‌ها (۴-۱) و کتوآزیریدین‌های ۵-۸ طبق روش گزارش شده سنتز شدند و نقاط ذوب و طیف‌های آنها مطابق مراجع بود [۴۷-۴۳]. ۴-کسو-۴H-کرومن-۳-کربالدهید (۱۰) بر اساس روش گزارش شده قبلی سنتز شد [۵۷].

۲-۲- روش عمومی سنتز ۱،۳-دی‌آزابی‌سیکلو[۳.۱.۰]هگز-۳-ان-۲-یل-۴H-کرومن-۴-اون‌ها (۱۵-۱۲)

به محلولی از ترکیب کتوآزیریدین (۱ میلی‌مول) و ترکیب ۳-فرمیل‌کرومن (۱ میلی‌مول، ۰/۱۷۴ گرم) در اتانول مطلق (۷ میلی‌لیتر) و در دمای اتاق آمونیوم استات (۸ میلی‌مول، ۰/۶۱۷ گرم) افزوده شد. مخلوط واکنش در دمای اتاق به وسیله همزن مغناطیسی به مدت ۲-۳ روز به هم زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) (۳:۱، اتیل استات: پترولیوم اتر) دنبال شد. بعد از کامل شدن واکنش مخلوط حاصل صاف شد. رسوب باقی‌مانده با اتانول سرد شستشو و در هوا خشک شد. فرآورده به روش کروماتوگرافی لایه نازک تهیه‌ای جداسازی و با استفاده از اتانول تبلور مجدد شد. به این ترتیب ترکیبات فتوکرومیک مد نظر به شکل بلور به دست آمدند.

۲-۳- داده‌های مربوط به ترکیبات فتوکرومیک سنتز شده

۳-۶- [۴-نیتروفنیل]-۴-فنیل-۱،۳-دی‌آزابی‌سیکلو[۳.۱.۰]هگز-۳-ان-۲-یل-۴H-کرومن-۴-اون (۱۲)

3-[6-(4-Nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-yl]-4H-chromen-4-one (12)
As a pale cream solid, yield: 87%; M.p. 228-230 °C; IR (KBr): ν 3064, 1640, 1610, 1512, 1465, 1401, 1346, 1171, 849, 764, 692 cm^{-1} ; closed form, 81%, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 2.2 (s, 1H), 3.76 (s, 1H), 7.42-7.56 (m, 6H), 7.60 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.68-7.73 (m, 1H), 7.89 (s, 1H), 8.30 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 8.14 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.30 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H); ¹³C

NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 41.6, 57.3, 89.4, 118.1, 122.3, 123.7, 123.8, 125.4, 126.3, 127.7, 128.5, 129.0, 131.3, 132.2, 133.9, 144.8, 145.1, 154.4, 156.5, 171.5, 172.4. After irradiation with UV light converted to deep turquoise color (open-form, 19%), ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 2.57 (s, 1H), 3.83 (s, 1H), 6.47 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.42-7.56 (m, 6H), 7.60 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.68-7.73 (m, 1H), 7.96 (s, 1H), 8.0 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.22 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 8.30 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 48.5, 56.9, 90.9, 118.1, 122.3, 123.75, 123.8, 125.3, 126.2, 127.4, 128.6, 128.9, 131.2, 132.1, 133.8, 144.8, 145.1, 134.5, 156.5, 171.5, 172.4. UV-Vis (EtOH) λ_{\max}/nm : 244, 296, 440, before irradiation and 262, 447 after irradiation.

۳-۶-(۳-نیتروفنیل)-۴-فنیل-۱،۳-دی آزابی سیکلو[۳.۱.۰]هگز-۳-ان-۲-یل-۴H-کرومن-۴-اون (۱۳)

3-[6-(3-Nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-yl]-4H-chromen-4-one (13)
As a white solid, yield: 76%; M.p. 203-205 °C; IR (KBr): ν 3075, 1638, 1573, 1526, 1465, 1348, 1399, 1171, 763, 693 cm⁻¹; closed form, 25%, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 2.57 (s, 1H), 3.77 (t, $J = 1.6, 0.4$ Hz, 1H), 6.8 (s, $J = 0.8$ Hz, 1H), 7.42-7.44 (m, 1H), 7.46-7.51 (m, 2H), 7.53-7.55 (m, 2H), 7.58-7.62 (m, 1H), 7.67-7.71 (m, 2H), 7.88 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H), 8.00 (t, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 2H), 8.07-8.10 (m, 1H), 8.15 (t, $J = 2$ Hz, 1H), 8.30 (dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 41.4, 57.10, 89.4, 118.1, 122.0, 122.5, 124.1, 125.4, 126.2, 128.5, 128.7, 129.0, 129.5, 131.2, 132.1, 132.8, 134.0, 139.7, 148.2, 154.5, 156.4, 172.4, 175.9. After irradiation with UV light converted to orange color (open-form, 75%), ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 3.76 (s, 1H), 3.77 (t, $J = 1.6, 0.4$ Hz, 1H), 6.8 (s, $J = 8, 1$ Hz, 1H), 7.42-7.44 (m, 1H), 7.46-7.51 (m, 2H), 7.53-7.55 (m, 2H), 7.58-7.62 (m, 1H), 7.67-7.71 (m, 2H), 8.00 (t, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 118, 122.3, 124.1, 125.4, 126.2, 128.5, 128.7, 129.0, 129.5, 131.2, 132.1, 132.8, 134.0, 139.7, 148.2, 154.5, 156.4, 172.4, 175.9. UV-Vis (EtOH) λ_{\max}/nm : 248, 310, before irradiation and 230, 295, 428, after irradiation.

۳-۴-(۴-کلروفنیل)-۶-(۳-نیتروفنیل)-۱،۳-دی آزابی سیکلو[۳.۱.۰]هگز-۳-ان-۲-یل-۴H-کرومن-۴-اون (۱۴)

3-[4-(4-Chlorophenyl)-6-(3-nitrophenyl)-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-one-2-yl]-4H-chromen-4-one (14)
As a beige solid, yield 65%. M.p. 222-224 °C; IR (KBr): ν 3071, 1643, 1533, 1467, 1401, 1346, 1174, 1093, 848 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 2.52-2.53 (m, 1H), 3.71 (t, $J = 1.6, 1$ Hz, 1H), 6.79 (s, 1H), 7.28 (d, $J = 3.6$ Hz, 3H), 7.41 (t, $J = 0.8, 1.6$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H), 7.68-7.75 (m, 2H), 7.85 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H), 8.28-8.32 (m, 2H), 8.42-8.44 (m, 1H), 8.81 (t, $J = 2$ Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 42.1, 56.5, 89.7, 118.1, 122.0, 123.3,

124.1, 125.4, 126.2, 128.1, 128.7, 130.0, 134.0, 134.08, 135.3, 148.7, 154.1, 156.4, 171.0, 175.8. UV-Vis (EtOH) λ_{\max}/nm : 232, 306, before irradiation and 250, 296, 366 after irradiation.

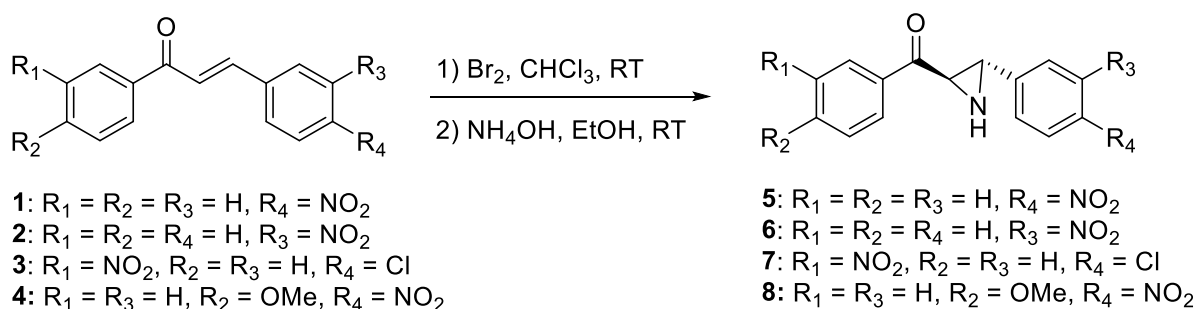
۳-[۴-(۴-متوکسی فنیل)-۶-(۴-نیترو فنیل)-۱,۳-دی آزابیسیکلو[۳.۱.۰]هگز-۳-ان-۲-یل]-۴H-کرومن-۴-اون (۱۵)

3-[4-(4-Methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-yl-4H-chromen-4-one (15)

As a very pale green solid, yield 60%; M.p. 229-231 °C; IR (KBr): ν 3000, 3020, 1642, 1608, 1511, 1466, 1400, 1343, 1253, 1175, 1030, 845, 757, 635 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 2.52 (s, 1H), 3.71 (t, $J = 1.2$ Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 6.76 (s, 1H), 7.02 (dd, $J = 2.8, 8.8$ Hz, 2H), 7.40-7.5 (m, 4H), 7.67-7.71 (m, 1H), 7.88 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.14 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.29 (dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 41.6, 55.5, 57.3, 89.1, 114.3, 118.1, 122.4, 123.6, 124.0, 125.4, 126.3, 127.7, 130.3, 133.9, 145.6, 147.3, 154.4, 156.5, 162.7, 171.6, 176.1. UV-Vis (EtOH) λ_{\max}/nm : 224, 292, before irradiation and 268, 472 after irradiation.

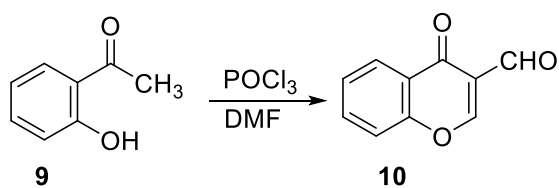
۳- بحث و نتیجه گیری

در قدم اول کتوآزیریدین ها تهیه شدند. بدین منظور چالکون های ۱-۴ با استفاده از محلول برم در کلروفرم به دی برموآزیریل کتون های مربوطه تبدیل شدند و در مرحله بعد با حذف برم به وسیله ی محلول آمونیاک در یک واکنش جایگزینی درون-مولکولی حلقه ی آزیریدین تشکیل شد (طرح ۱) [۲۱-۱۳، ۴۷-۴۳]. از واکنش ۲-هیدروکسی استوفنون (۹) در مجاورت فسفرواکسی کلرید و دی متیل فرمامید (معرف ویلزمایر-هاک^۱) ۴-اکسو-۴H-کرومن-۳-کربالدهید (۳-فرمیل کرومن) (۱۰) سنتز شد (طرح ۲) [۵۹-۵۷].



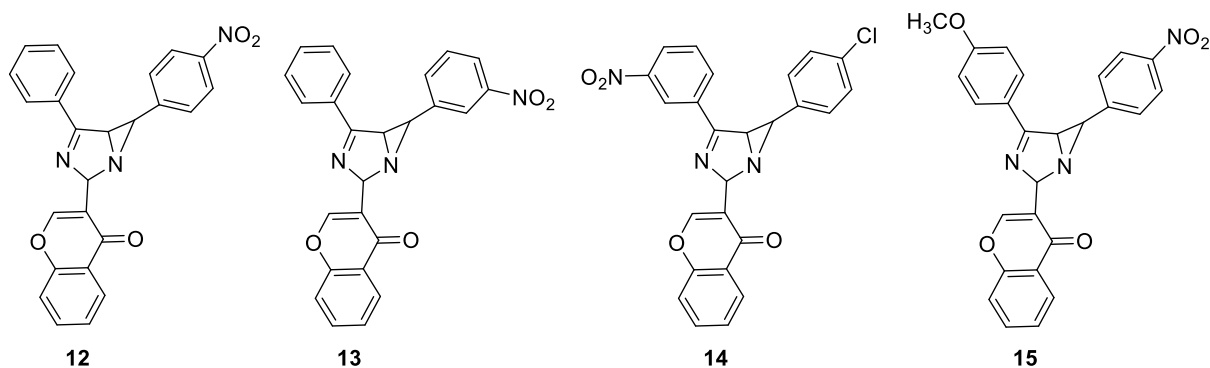
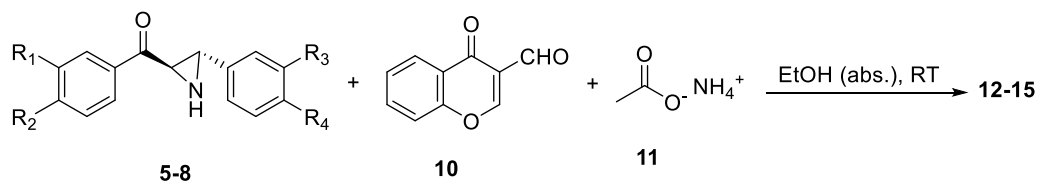
طرح ۱- واکنش تهیه ی ترانس-۴-کتوآزیریدین ها (۸-۵) از چالکون ها (۴-۱).

¹ Vilsmeier-Haack



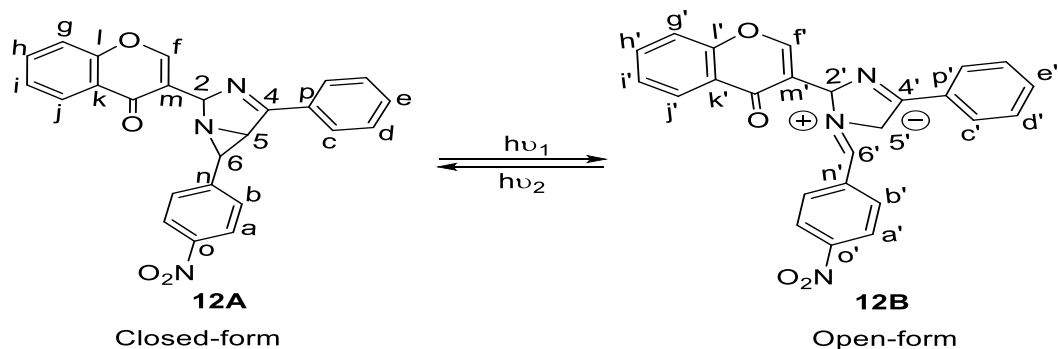
طرح ۲- واکنش تهیهی ۴-اکسو-۴H-کرومن-۳-کربالدهید (۳-فرمیل کرومن، ۱۰).

ترکیبات فتوکرومیک ۱،۳-دی آزابی سیکلو [۰.۱.۳] هگز-۳-ان-۲-یل-۴H-کرومن-۴-اون ها (۱۵-۱۲) از واکنش سه جزیی بین کتوآزیریدین های از پیش تهیه شده، ۳-فرمیل کرومن (۱۰) و آمونیوم استات (۱۱) در اتانول مطلق سنتز شدند (طرح ۳).



طرح ۳- واکنش تهیهی ۱،۳-دی آزابی سیکلو [۰.۱.۳] هگز-۳-ان-۲-یل-۴H-کرومن-۴-اون ها (۱۵-۱۲).

برای تشخیص ترکیب های فتوکرومیک مورد نظر از طیف های فرورسرخ (IR) و رزونانس مغناطیسی هسته ای پروتون (NMR) کمک گرفته شد. در طیف IR نوارهای مربوط به ارتعاشات کششی آمینی (NH) و کتونی مربوط به کتوآزیریدین و همچنین نوار مربوط به گروه کربونیل آلدیدی مشاهده نشد ولی نوارهای مربوط به گروه نیترو آروماتیک، پیوند دوگانه کربن-نیتروژن (C=N) و گروه کربونیل حلقه کرومن به خوبی ظاهر شدند (نگاه کنید به بخش تجربی).



شکل ۲- واکنش فتوکرومیک ترکیب ۱۲

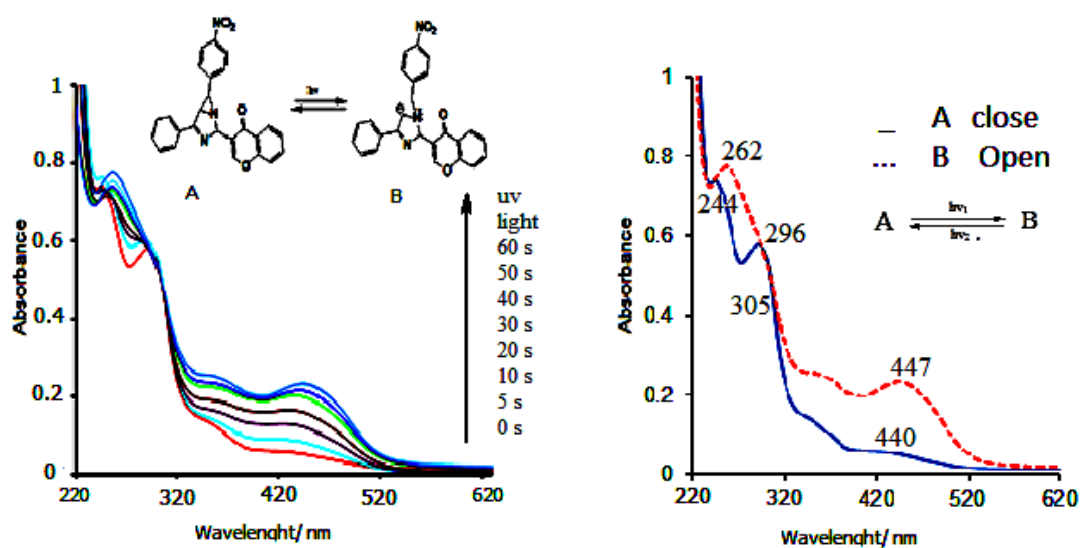
واکنش فتوکرومیک این ترکیبها شامل واکنش نورشیمیایی^۱ الکتروسیکلی گسستن حلقه‌ی تحت فشار آزیرویدین بر اثر تابش نور فرابنفش و بسته شدن آن در تاریکی می‌باشد. ایزومر نوری^۲ حلقه بسته، حالت بی‌رنگ یا کم‌رنگ را نشان می‌دهد و ایزومر نوری باز حلقه ترکیب، رنگی می‌باشد. در طیف ¹H NMR ترکیب ۱۲ هر دو شکل رنگی (فیروزه‌ای رنگ) و کم‌رنگ مشاهده شده است. دو هیدروژن گروه متین حلقه آزیرویدین (هیدروژن‌های H-۵ و H-۶) مربوط به شکل کم‌رنگ (کرمی رنگ پریده) حلقه بسته به صورت پیک‌های یکتایی به ترتیب در ۳/۷۵ و ۲/۱۹ ppm ظاهر شده‌اند و سیگنال‌های ظاهر شده در ۳/۸۳ و ۲/۹۱ ppm هر کدام با سطح زیر پیک معادل یک پروتون مربوط به شکل باز حلقه رنگی هستند. هیدروژن H-۶ بالای صفحه حلقه‌ی ایمیدازولین و هیدروژن H-۵ تقریباً در صفحه‌ی حلقه‌ی ایمیدازولین قرار دارد. بدین دلیل هیدروژن ۶ از هیدروژن ۵ پوشیده‌تر می‌شود. به دلیل اثرات آنیزوتروپی^۳ و اثرات القایی استخلاف‌های مجاور بر روی کربن ۵ و به دلیل اثر آنیزوتروپی دور برد^۴، یک جابه‌جایی دیامغناطیسی روی هیدروژن ۶ اعمال می‌شود [۲۶-۱۳]. احتمالاً دو پیوند C-H در موقعیت‌های ۵ و ۶ حلقه‌ی آزیرویدین نسبت به همدیگر زاویه‌ای نزدیک به نود درجه می‌سازند و طبق رابطه کارپلاس میزان شکافتگی بین آنها تقریباً صفر است [۲۹-۷]. پیک یکتایی ناحیه ۶/۸۰ و پیک دوتایی ناحیه ۶/۴۷ ppm با ثابت جفت شدگی ۲/۲ Hz به ترتیب بیانگر وجود پروتون موقعیت ۲ حلقه‌ی ایمیدازولین در دو حالت کم‌رنگ و رنگی (فیروزه‌ای رنگ) است.

پیک‌های چندتایی در ناحیه ۴۲/۵۶-۷/۷ ppm با سطح زیر پیک معادل ۶ هیدروژن حاکی از وجود پروتون‌های b و b' و d و d' و e و e' و i و i' در حالت کم‌رنگ و رنگی (فیروزه‌ای رنگ) می‌باشد. پیک سه‌تایی با جابه‌جایی شیمیایی ۷/۶۰ ppm و ثابت جفت‌شدگی ۷/۳ Hz مربوط به پروتون‌های g و g' هر دو حالت رنگی و بی‌رنگ می‌باشد. پیک چندتایی ناحیه ۷-۷۳ ppm ۷/۶۸، مربوط به هیدروژن‌های h و h' برای هر دو حالت رنگی و بی‌رنگ است. پیک‌های یکتایی در ناحیه ۷/۹۶ و ۷/۸۹ ppm حاکی از وجود پروتون‌های موقعیت‌های f' و f حلقه کرومن در حالت کم‌رنگ و رنگی می‌باشد. پیک دوتایی در ناحیه ۸/۰۳ با $J = ۷/۴ \text{ Hz}$ و ناحیه ۸/۰ ppm با $J = ۷/۶ \text{ Hz}$ نشان دهنده وجود پروتون‌های موقعیت‌های c و c' در حالت بی‌رنگ و رنگی است که به دلیل همسایگی با پروتون‌های d به یک پیک دوتایی شکافته شده است. پیک دوتایی در ناحیه ۸/۱۴ با $J = ۸/۶ \text{ Hz}$ و پیک دوتایی در ناحیه ۸/۲۲ ppm با $J = ۸/۵ \text{ Hz}$ مربوط به هیدروژن‌های a و a' در حالت کم‌رنگ و رنگی می‌باشد که اثر کشندگی گروه نیترو روی آن‌ها اعمال شده و کمتر پوشیده شده است. پیک دوتایی در ناحیه ۸/۳۰ ppm با $J = ۷/۰ \text{ Hz}$ بیانگر وجود پروتون‌های j و j' در حالت کم‌رنگ و رنگی است که به علت همسایگی با i به صورت دوتایی شکافته شده است. در طیف ¹³C NMR ترکیب ۱۲ رزونانس کربن‌های ۴، ۵، ۶ و ۲ به ترتیب در نواحی ۴۱/۶، ۵۷/۳،

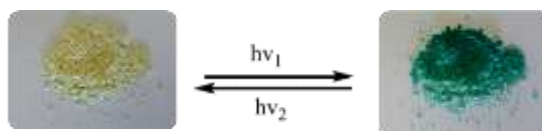
¹ Photochemical² Photoisomer³ Anisotropy⁴ Long-range

۱۷۱/۵ و ۸۹/۴ ظاهر شده‌اند و رزونانس کربن‌های نظیر در شکل رنگی (باز حلقه) به ترتیب در نواحی ۴۸/۵، ۵۶/۹، ۱۷۲/۴ و ۹۰/۹ دیده می‌شوند. رزونانس‌های سایر کربن‌ها نیز در نواحی قابل انتظار ظاهر شده‌اند.

به منظور بررسی خاصیت فتوکرومیک بودن این ترکیب از طیف UV-Vis محلول اتانولی آن کمک گرفته شد. تغییرات جذبی آن در نواحی فرابنفش و مرئی در مدت زمان‌های ۷۰-۰ ثانیه بررسی شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود قبل از برخورد نور UV (شکل ۳ سمت راست نمودار با خط معمولی) سه ماکزیمم طول موج جذبی در ۲۴۴ nm و ۲۹۶ و ۴۴۰ دیده می‌شود. پس از تابش دهی با نور UV (شکل ۳ سمت راست نمودار با خط نقطه‌چین) یک نوار جدید در ناحیه ۴۴۷ nm مشاهده شد. با افزایش زمان تابش دهی در محلول اتانول (شکل ۳ سمت چپ) افزایش قابل توجهی در چگالی نوری رخ می‌دهد. افزایش چگالی نوری (شدت جذب) بیانگر افزایش تعداد مولکول‌های فتوایزومر رنگی است. این ترکیب در حالت جامد بر اثر تابش نور فرابنفش از کرم کم‌رنگ به رنگ فیروزه‌ای تبدیل شد و طیف جذبی UV در حالت محلول فتوکرومیک بودن آن را ثابت می‌کند. نقطه ایزوبستیک در $\lambda_{max} = 305 \text{ nm}$ نشان دهنده تبدیل دو شکل حلقه بسته و باز حلقه به یکدیگر می‌باشد. تغییر رنگ ترکیب ۱۲ در اثر تابش نور UV در شکل ۴ دیده می‌شود.



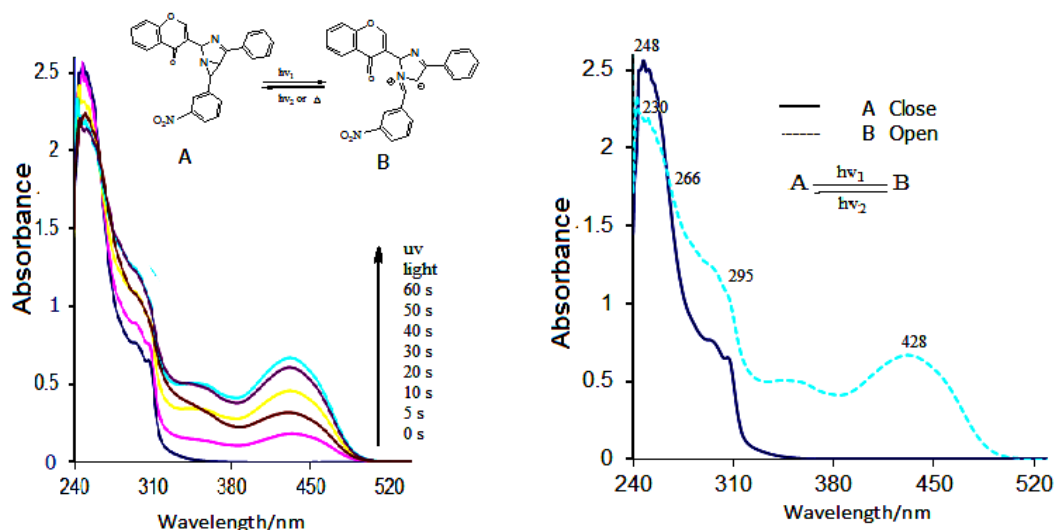
شکل ۳- طیف UV-Vis (EtOH) ترکیب ۱۲



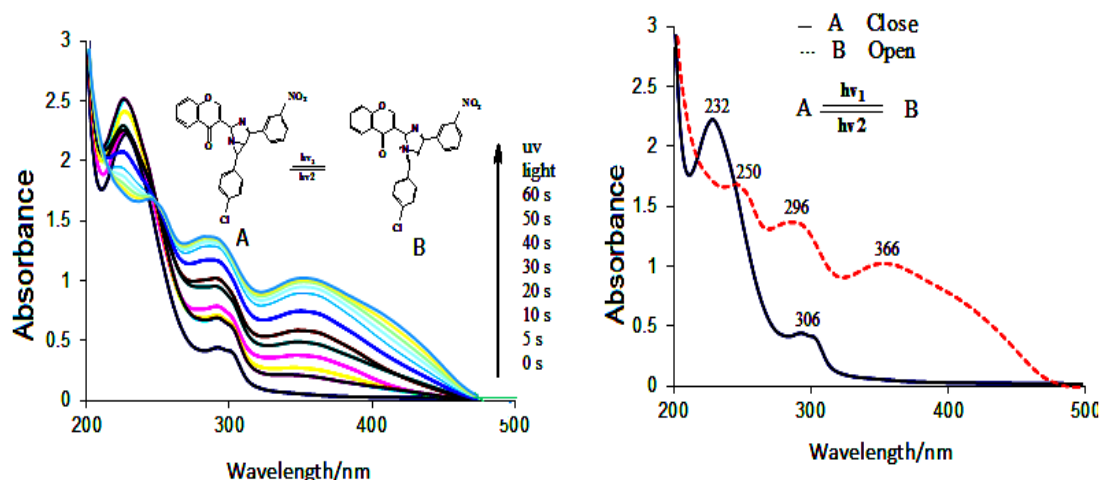
شکل ۴- تغییر رنگ (واکنش فتوکرومیک) ترکیب ۱۲ در حالت جامد در اثر تابش نور فرابنفش (سمت چپ قبل از تابش نور UV، سمت راست پس از تابش نور UV)

لازم به ذکر است که موقعیت استخلاف الکترون کشنده‌ای مانند گروه نیترو در حلقه فنیل واقع در بخش آزیریدین ترکیب بی-سیکلیک رفتار فتوکرومیکی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. گروه نیترو در موقعیت پارا نسبت به گروه کلر در همان موقعیت یا گروه نیترو در موقعیت متا و یا استخلاف‌های الکترون دهنده اثر فتوکرومیکی بهتری داشته و ماکزیمم طول موج جذبی شکل باز حلقه را به سمت طول موج قرمز (اثر باتوکرومیک) جابه‌جا می‌کند ($\lambda_{max} = 447 \text{ nm}$ در شکل ۳ و $\lambda_{max} = 472 \text{ nm}$ در شکل ۷ در مقایسه با شکل‌های ۵ و ۶). احتمالاً به این دلیل است که طول مزدوج شدن را در گونه باز حلقه رنگی از طریق اثر رزونانس کشندگی افزایش می‌دهد.

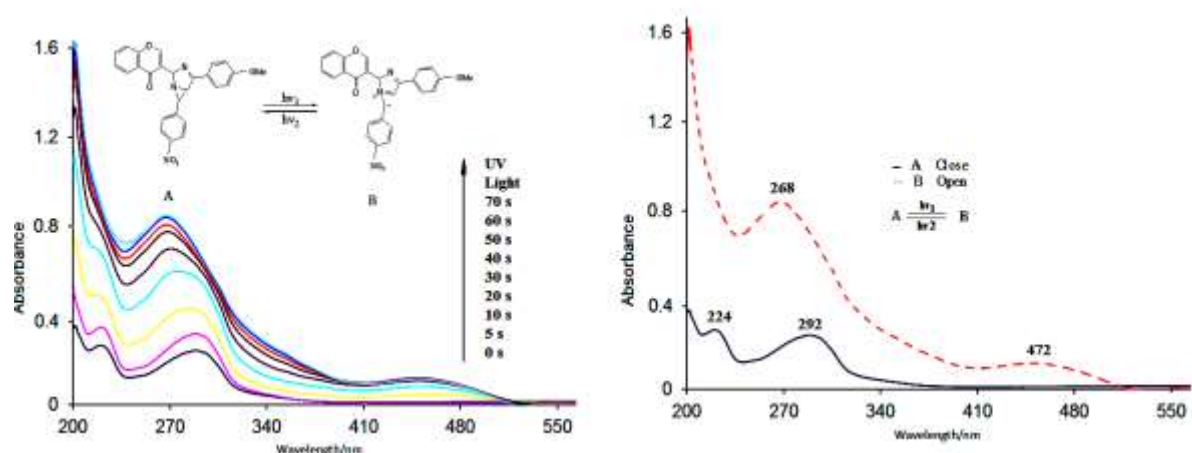
تغییرات طیفی UV-Vis محلول اتانولی ترکیبات ۱۳ - ۱۵ و تغییر رنگ آنها در حالت جامد که مشابه تغییر رنگ در ترکیب ۱۲ می‌باشد، در شکل‌های ۵-۷ و ۸ دیده می‌شود.









شکل ۵- طیف UV-Vis (EtOH) ترکیب ۱۳



شکل ۶- طیف UV-Vis (EtOH) ترکیب ۱۴



شکل ۷- طیف UV-Vis (EtOH) ترکیب ۱۵

شماره ترکیب	بعد از تابش نور UV	قبل از تابش نور UV
۱۳		
۱۴		
۱۵		

شکل ۸- تغییر رنگ (واکنش فتوکرومیک) ترکیبات ۱۳-۱۵ در حالت جامد در اثر تابش نور فرابنفش

۴- خلاصه

۱،۳-دی‌آزابی‌سیکلو[۰.۱.۳]هگز-۳-ان-۲-یل-۴H-۴-کرومن-۴-اون‌ها از طریق یک واکنش سه‌جزیی بین کتوآزیریدین‌ها، ۳-فرمیل‌کرومن و آمونیوم استات در اتانول مطلق با بازده‌های قابل قبول سنتز شدند. ساختار ترکیبات فتوکرومیک سنتز شده توسط داده‌های طیفی شناسایی شد. واکنش فتوکرومیک بی‌سیکلیک‌آزیریدین‌های سنتز شده در حلال اتانول و در مدت زمان‌های مختلف بررسی شد و این بررسی‌ها حاکی از فتوکرومیک بودن ترکیبات می‌باشد. ترکیبات نهایی سنتز شده در حالت جامد و در مقابل نور فرابنفش و نور خورشید که شامل نور فرابنفش است، تغییر رنگ داده و به شکل‌های باز حلقه رنگی تبدیل شدند. تمامی ترکیبات فتوکرومیک سنتز شده بدون اینکه تخریب شوند خواص فتوکرومیک خود را تا مدت‌ها حفظ می‌کنند.

۵- تقدیر و تشکر

از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه دامغان تشکر می‌شود.

۶- مراجع

- [1] H. Düerr, H. Bouas-Laurent (Eds.), *Photochromism, Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [2] J.C. Crano, T. Flood, D. Knowles, A. Kumar, B. Van Gemert, *Pure Appl. Chem.* **63** (1996) 1395.
- [3] A.S. Dvornikov, J. Malkin, P.M. Rentzepis, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 6746.
- [4] I. Willner, S. Rubin, R. Shatzmiller, T. Zor, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 8690
- [5] J.D. Winkler, K. Deshayes, B. Shao, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 769.
- [6] S. Pu, F. Zhang, J. Xu, L. Shen, Q. Xiao, Chen, *Mater. Lett.* **60** (2006) 485.
- [7] A.I. Zbruyev, F.G. Yaremenko, V.A. Chebanov, S.M. Desenko, O.V. Shishkin, E.V. Lukinova, I.V. Knyazeva, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **55** (2006) 362.
- [8] Z. Kaluski, E. Figas, N.P. Vorobyeva, V.D. Orlov, *J. Struct. Chem.* **35** (1994) 134.
- [9] A.I. Zbruev, V.D. Panikarskaya, N.A. Kasyan, L.N. Zavora, L.N. Lisetskii, S.M. Desenko, V.A. Chebanov, *Russ. J. Phys. Chem.* **83** (2009) 1350.
- [10] G. Bruno, F. Nicol, A. Rotondo, F. Risitano, G. Grassi, F. Foti, *Helv. Chim. Acta* **89** (2006) 190.
- [11] V.V. Dyakonenko, A.V. Maleev, A.I. Zbruyev, V.A. Chebanov, S.M. Desenko, O.V. Shishkin, *Cryst. Eng. Commun.* **12** (2010) 1816.
- [12] F. Risitano, G. Grassi, F. Foti, S. Moraci, *Synlett* (2005) 1633.
- [13] N.O. Mahmoodi, H. Kiyani, *Bull. Korean Chem. Soc.* **25** (2004) 1417.
- [14] N.O. Mahmoodi, M.R. Yazdanbakhsh, H. Kiyani, B. Sharifzadeh, *J. Chin. Chem. Soc.* **54** (2007) 635.
- [15] H. Kiyani, N.O. Mahmoodi, K. Tabatabaeian, M.A. Zanjanchi, *Mendeleev Commun.* **19** (2009) 203.
- [16] N.O. Mahmoodi, K. Tabatabaeian, H. Kiyani, *Helv. Chim. Acta* **95** (2012) 536.
- [17] H. Kiyani, N.O. Mahmoodi, K. Tabatabaeian, M.A. Zanjanchi, *J. Phys. Org. Chem.* **22** (2009) 559.
- [18] N.O. Mahmoodi, E. Asadollahi, H. Kiyani, N. Naseri, *Int. J. Photoenergy* **6** (2011), <http://dx.doi.org/10.1155/2011/218427>. Article ID 218427.
- [19] N.O. Mahmoodi, H. Kiyani, K. Tabatabaeian, M.A. Zanjanchi, M. Arvand, B. Sharifzadeh, *Russ. J. Org. Chem.* **46** (2010) 884.
- [20] N.O. Mahmoodi, M.A. Zanjanchi, H. Kiyani, *J. Chem. Res.* **35** (2004) 438.
- [21] H. Kiyani, S.A. Pourmousavi, M. Farahani, N.O. Mahmoodi, *J. Taibah Univ. Sci.* **7** (2013) 72.
- [22] A. Ghavidast, N.O. Mahmoodi, *Chem. Heterocycl. Compd.* **49** (2014) 1451.
- [23] T. Besharati-Seidani, N.O. Mahmoodi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **34** (2013) 875.
- [24] N.O. Mahmoodi, K. Tabatabaeian, A. Ghavidast, *Chin. Chem. Lett.* **21** (2010) 1199.
- [25] N.O. Mahmoodi, M. Pasandideh Nadamani, T. Behzadi, *J. Mol. Liq.* **187** (2013) 43.

- [26] A. Ghavidast, N.O. Mahmoodi, M.A. Zanjanchi, *J. Mol. Liq.* **198** (2014) 128.
- [27] N.O. Mahmoodi, M. Mamaghani, T. Behzadi, *Mol. Divers.* **16** (2013) 737.
- [28] A. Ghavidast, N.O. Mahmoodi, M.A. Zanjanchi, *J. Mol. Struct.* **1048** (2013) 166.
- [29] N.O. Mahmoodi, S. Mirkhaef, A. Ghavidast, *J. Mol. Struct.* **1081** (2015) 248.
- [30] A.F. Khlebnikov, M.S. Novikov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **48** (2012) 179.
- [31] Y. Zhu, S. Wang, S. Wen, P. Lu, Y. Wang, *Tetrahedron Lett.* **51** (2010) 4763.
- [32] V.A. Chebanov, S.M. Desenko, T.W. Curley, *Azaheterocycls Based on α,β -Unsaturated Carbonyls*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008 (Chapter 1).
- [33] A. Padwa, J. Smolanoff, S.I. Wetmore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1972) 409.
- [34] A. Padwa, S.I. Wetmore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1972) 1116.
- [35] H.W. Heine, H.R. Weese, R.B. Cooper, A.J. Durbetaki, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 2708.
- [36] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff, S.I. Wetmore, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 1954.
- [37] A. Padwa, G. Edward, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7788.
- [38] A. Padwa, S. Clough, E. Glazer, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1778.
- [39] A.M. Trozolo, T.M. Leslie, A.S. Sarportdar, R.D. Small, G.J. Ferraudi, T. DoMinh, R.L. Hartless, *Purr Appl. Chem.* **51** (1979) 261.
- [40] A.I. Zbruyev, V.V. Vashchenko, A.A. Andryushchenko, S.M. Desenko, V.I. Musatov, I.V. Knyazeva, V.A. Chebanov, *Tetrahedron* **63** (2007) 4297.
- [41] H. Dürr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 413.
- [42] V.V. D'yakonenko, A.V. Zbruev, V.A. Chebanov, S.M. Desenko, O.V.J. Shishkin, *J. Struct. Chem.* **46** (2005) 1110.
- [43] H. Kiyani, *Molbank 2012* (2012) M780.
- [44] H. Kiyani, M. Ardyanian, *Molbank 2013* (2013) M791.
- [45] F. Albooyeh, H. Kiyani, *Molbank 2013* (2013) M806.
- [46] H. Kiyani, S. Fallahnezhad, F. Albooyeh, *Lett. Org. Chem.* **12** (2015) 168.
- [47] H. Kiyani, F. Albooyeh, S. Fallahnezhad, *J. Mol. Struct.* **1091** (2015) 163.
- [48] N. O. Mahmoodi, N. K. Ahmadi, A. Ghavidast, *J. Mol. Struct.* **1160** (2018) 463.
- [50] A. I. Zbruyeva, O. V. Shishkin, A. O. Doroshenko, S. M. Desenko, V. A. Chebanov, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **353** (2018) 469.
- [51] H. Sayedeh Fatemeh, M. Maryam, Gh. mahdie, *J. Of Applied Chemistry*, **46** (1397) 311, in persian.
- [52] F. Mahnaz, K. Bahador, D. Mahdijeh, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 111, in persian.
- [53] A. Mehdi, A. Ali, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 285, in persian.
- [54] M. Behrooz, A. J. sedigheh, B. Mehdi, R. A. Hossein Asghar, V. Hojat, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 209, in persian.
- [55] M. Leila, T. Maryam, *J. Of Applied Chemistry*, **46** (1397) 343, in persian.

- [56] Sh. Taiebeh, A. Ali, T. Elham, *J. Of Applied Chemistry*, **43** (1396) 241, in persian.
- [57] K. C. Rajanna, F. Solomon, M. M. Ali, P. K. Saiprakash, *Tetrahedron*. **52** (1996) 3669.
- [58] M. A. Ibrahim, T. E. S. Ali, N. M. El-Gohary, A. M. El-Kazak, *Eur. J. Chem.* **4** (2013) 311.
- [59] M. Lacova, D. Loos, M. Furdik, M. Matulova, H. M. El-Shaaer, *Molecules* **3** (1998) 149.

