

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

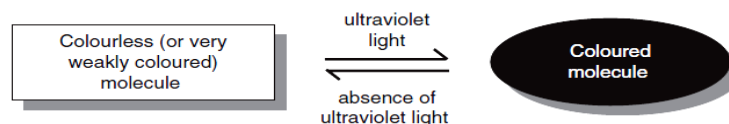
## چکیده

از واکنش سه جزئی آمونیم 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<sup>۱</sup> 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

<sup>۱</sup> Fritsch

محلول نارنجی رنگ تتراسن در روشنایی سفید و در تاریکی رنگی می شود [۱]. در سال ۱۹۵۲ هیرشبرگ<sup>۱</sup> عبارت فتوکرومیسم را از واژه های یونانی فوس<sup>۲</sup> (به معنای نور) و کروما<sup>۳</sup> (به معنای رنگ) برای توصیف این پدیده پیشنهاد کرد. فتوکرومیسم در دهه ی ۱۹۶۰ میلادی به موازات توسعه ی روش های فیزیکی (IR, NMR, X-Ray, UV و...) و روش های سنتز آلی گسترش یافت و از دهه ی ۱۹۸۰ به بعد توسعه روز افزونی پیدا کرد [۱-۴]. در فرآیند فتوکرومیک برخی از ویژگی های این ترکیبات و خواص فیزیکوشیمیایی آن ها مثل ساختارهای الکترونی و مولکولی [۱۶]، رنگ [۱۷]، رسانایی الکتریکی [۱۸]، ضریب شکست [۱۹]، ثابت دی الکتریک [۲۰]، پتانسیل اکسایش-کاهش [۲۱]، حلالیت [۲۲]، گرانیوی [۲۳]، ممان الکتریکی [۲۴]، انتقالات فازی [۲۵]، الکترو لومینسانس و فتولومینسانس [۲۶] تغییر می کنند و بواسطه همین تغییرات از ترکیبات فتوکرومیک در زمینه های مختلفی همانند: ذخیره سازی نوری داده ها، دستگاه های سویچ زنی نوری، عینک های محافظ خورشیدی، عینک های ایمنی، فیلترهای نوری، نمایشگرها، حافظه های نوری، حسگرها، شیشه های جلوی اتومبیل، علائم کنترل مدارک رمزدار مثل گذرنامه و اسکناس، اسباب بازی ها، عدسی های چشمی، چاپ های جدید، دستگاه های ضبط و نگهداری اطلاعات، چاپ های ترموکرومیک نشان دهنده های دما، دماسنج ها، پنجره های ساختمان ها، تجزیه و تحلیل داده ها، پلیمرها، تشخیص خوردگی در فلزات، تغییرات اسیدپتته مواد، فشارسنج های مهندسی و حسگرهای فشار در جریان گازها استفاده می شود [۱-۴۶]. تاکنون بسیاری از ترکیبات فتوکرومیک سنتز شده اند که تنها تعداد اندکی از آن ها در حالت بلوری دستخوش واکنش های فتوکرومیک می شوند. نمونه هایی از ترکیبات بلوری فتوکرومیک پاراسیکلوفان ها، *N*-سالیسیلیدن آنیلین ها (آنیل ها)، ۲-(۴،۲-دی-نیتروبنزیل) پیریدین ها، بی سیکلیک آزیریدین ها (۳،۱-دی آزابی سیکلو[۰.۱.۳] هگز-۳-ان ها) و برخی از اسپروپیران ها و اسپروواگزازین ها می باشند. ۳،۱-دی آزابی سیکلو[۰.۱.۳] هگز-۳-ان ها دسته ای از ترکیبات آلی هستند که خواص فتوکرومیک منحصر به فردی دارند و تحت تابش UV پایدار هستند. این ترکیبات مولکول های پایدار دوتایی<sup>۴</sup> تولید کرده و در حالت بلوری واکنش های فتوکرومیک از خود نشان می دهند [۴۵-۵۰].

واکنش های چندجزیی دسته ای از فرآیندهای با اهمیت جذاب برای سنتز ترکیبات آلی مختلف از جمله هتروسیکل ها بوده و نزد شیمی دانان و داروسازانی که با سنتز ترکیبات مفید آلی سروکار دارند، جایگاه خاصی دارند. در این واکنش های کارآمد، پربازده، ایمن و سازگار با محیط زیست سه یا تعداد بیشتری واکنش دهنده به طور تک-ظرف با یکدیگر واکنش داده و معمولاً بدون نیاز به جداسازی و خالص سازی حدواسطها به مولکول های نهایی مدنظر که دارای قریب به اتفاق اتم های واکنش دهنده هستند، تبدیل می شوند. تشکیل فرآورده ها با ساختارها و گروه های عاملی متنوع، صرفه جویی اتمی و مولکولی، تشکیل چندین

<sup>1</sup> Hirshberg

<sup>2</sup> Phose

<sup>3</sup> Chroma

<sup>4</sup> Bistable

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

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک و آلدریچ 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 F<sub>254</sub> 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 <sup>1</sup>H NMR و <sup>13</sup>C NMR توسط دستگاه بروکر 400 AVANCE به دست آمده است. چالکون‌ها (۱-۴) و کتوآزیریدین‌های ۵-۸ طبق روش گزارش شده سنتز شدند و نقاط ذوب و طیف‌های آنها مطابق مراجع بود [۴۳-۴۷]. ۴-کسو-۴H-کرومن-۳-کربالدهید (۱۰) بر اساس روش گزارش شده قبلی سنتز شد [۵۷].

### ۲-۲- روش عمومی سنتز ۳،۱-دی‌آزابی‌سیکلو[۰.۱.۳]هگز-۳-ان-۲-یل-۴H-کرومن-۴-اون‌ها (۱۲-۱۵)

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-۳،۱-دی‌آزابی‌سیکلو[۰.۱.۳]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):  $\nu$  3064, 1640, 1610, 1512, 1465, 1401, 1346, 1171, 849, 764, 692  $\text{cm}^{-1}$ ; closed form, 81%, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  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); <sup>13</sup>C

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  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%), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  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); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  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)  $\lambda_{\max}/\text{nm}$ : 244, 296, 440, before irradiation and 262, 447 after irradiation.

۳-۶-(۳-نیتروفنیل)-۴-فنیل-۳،۱-دی آزابی سیکلو[۰.۱.۳]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):  $\nu$  3075, 1638, 1573, 1526, 1465, 1348, 1399, 1171, 763, 693 cm<sup>-1</sup>; closed form, 25%, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  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); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  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%), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  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); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  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)  $\lambda_{\max}/\text{nm}$ : 248, 310, before irradiation and 230, 295, 428, after irradiation.

۳-۴-(۴-کلروفنیل)-۶-(۳-نیتروفنیل)-۳،۱-دی آزابی سیکلو[۰.۱.۳]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):  $\nu$  3071, 1643, 1533, 1467, 1401, 1346, 1174, 1093, 848 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  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); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  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)  $\lambda_{\max}/\text{nm}$ : 232, 306, before irradiation and 250, 296, 366 after irradiation.

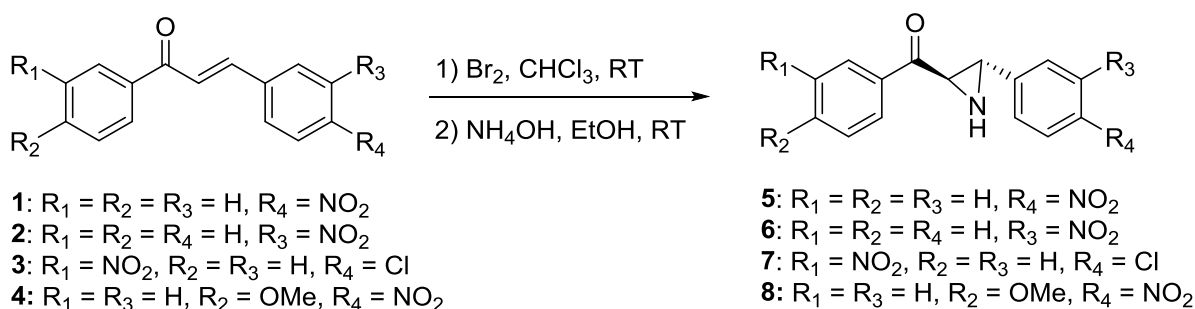
۳-[۴-(۴-متوکسی فنیل)-۶-(۴-نیترو فنیل)-۳-ان-۲-یل]-۴H-کرومن-۴-اون (۱۵)

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):  $\nu$  3000, 3020, 1642, 1608, 1511, 1466, 1400, 1343, 1253, 1175, 1030, 845, 757, 635  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  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);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  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)  $\lambda_{\max}/\text{nm}$ : 224, 292, before irradiation and 268, 472 after irradiation.

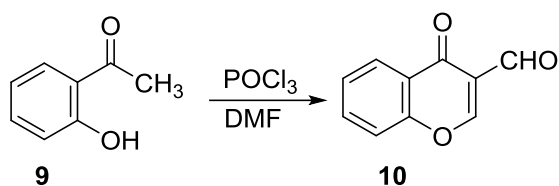
### ۳- بحث و نتیجه گیری

در قدم اول کتوآزیریدین‌ها تهیه شدند. بدین منظور چالکون‌های ۱-۴ با استفاده از محلول برم در کلروفرم به دی‌برموآریل کتون‌های مربوطه تبدیل شدند و در مرحله بعد با حذف برم به وسیله‌ی محلول آمونیاک در یک واکنش جایگزینی درون-مولکولی حلقه‌ی آزیریدین تشکیل شد (طرح ۱) [۱۳-۲۱، ۴۳-۴۷]. از واکنش ۲-هیدروکسی استوفنون (۹) در مجاورت فسفرواکسی کلرید و دی‌متیل‌فرمامید (معرف ویلزمایر-هاک<sup>۱</sup>) ۴-اکسو-۴H-کرومن-۳-کربالدهید (۳-فرمیل کرومن) (۱۰) سنتز شد (طرح ۲) [۵۷-۵۹].



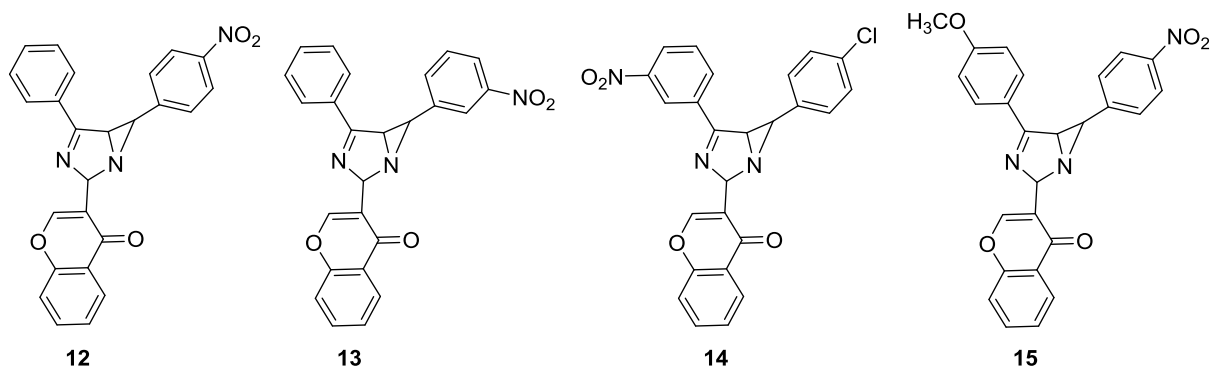
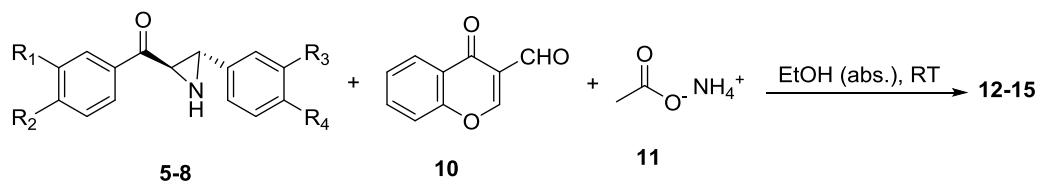
طرح ۱- واکنش تهیه‌ی ترانس-۴-کتوآزیریدین‌ها (۵-۸) از چالکون‌ها (۱-۴).

<sup>1</sup> Vilsmeier-Haack



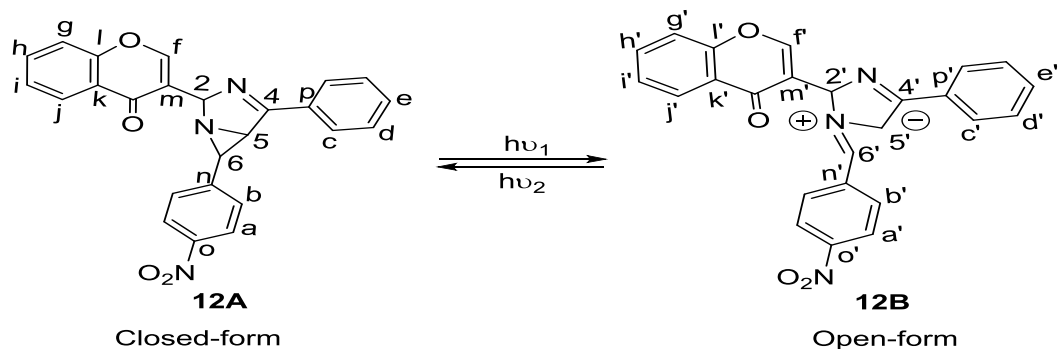
طرح ۲- واکنش تهیهی ۴-اکسو-۴H-کرومن-۳-کربالدهید (۳-فرمیل کرومن، ۱۰).

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

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 آلهیدی 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<sup>۱</sup> الکتروسیکلی گسستن حلقه‌ی تحت فشار آزیرویدین بر اثر تابش نور فرابنفش و بسته شدن آن در تاریکی می‌باشد. ایزومر نوری<sup>۲</sup> حلقه بسته، حالت بی‌رنگ یا کم‌رنگ را نشان می‌دهد و ایزومر نوری باز حلقه ترکیب، رنگی می‌باشد. در طیف <sup>1</sup>H 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<sup>۳</sup> و اثرات القایی استخلاف‌های مجاور بر روی کربن ۵ و به دلیل اثر آنیزوتروپی دور برد<sup>۴</sup>، یک جابه‌جایی دیمغناطیسی روی هیدروژن ۶ اعمال می‌شود [۱۳-۲۶]. 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 [۷-۲۹]. 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 ۷/۵۶-۷/۴۲ 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 ppm ۷/۶۰ و ثابت جفت‌شدگی ۷/۳ Hz مربوط به پروتون‌های g و g' هر دو حالت رنگی و بی‌رنگ می‌باشد. پیک چندتایی ناحیه ppm ۷/۷۳-۷/۶۸، مربوط به هیدروژن‌های h و h' برای هر دو حالت رنگی و بی‌رنگ است. پیک‌های یکتایی در ناحیه ppm ۷/۹۶ و ۷/۸۹ حاکی از وجود پروتون‌های موقعیت‌های f' و f حلقه کرومن در حالت کم‌رنگ و رنگی می‌باشد. پیک دوتایی در ناحیه ppm ۸/۰۳ با J = ۷/۴ Hz و ناحیه ppm ۸/۰ با J = ۷/۶ 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 ppm ۸/۱۴ با J = ۸/۶ Hz و پیک دوتایی در ناحیه ppm ۸/۲۲ با J = ۸/۵ 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 ppm ۸/۳۰ با J = ۷/۰ 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 <sup>13</sup>C NMR ترکیب ۱۲ رزونانس کربن‌های ۴، ۵، ۶ و ۲ به ترتیب در نواحی ۴۱/۶، ۵۷/۳،

<sup>1</sup> Photochemical

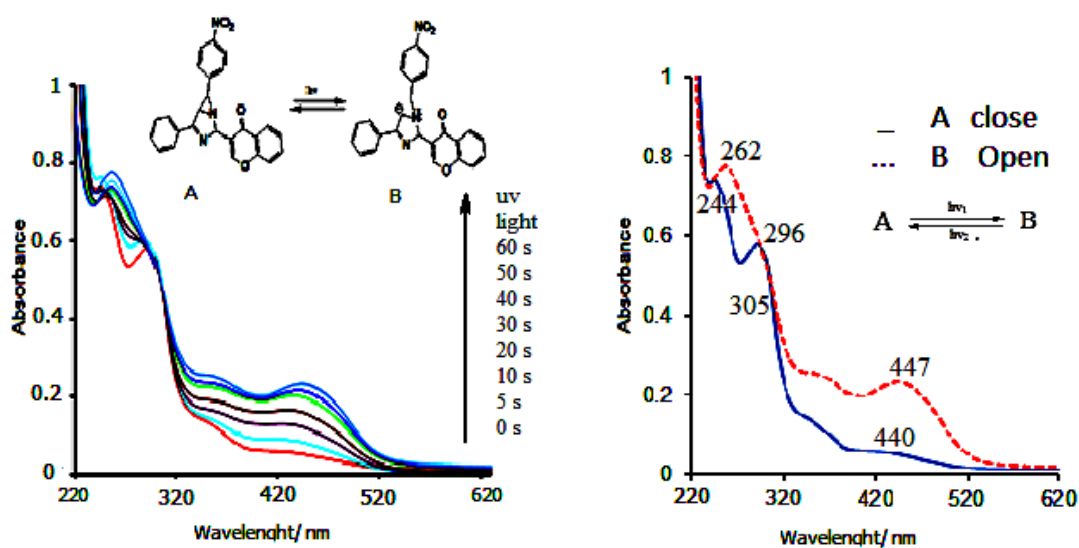
<sup>2</sup> Photoisomer

<sup>3</sup> Anisotropy

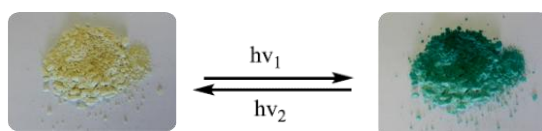
<sup>4</sup> Long-range

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 ایزوبستی 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

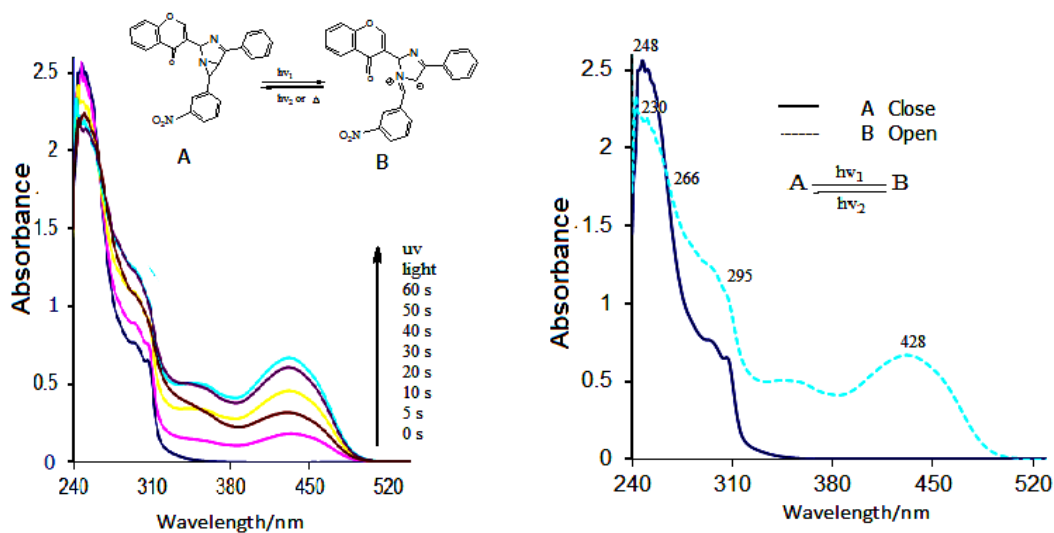


شکل ۴- تغییر رنگ (واکنش فتوکرومیک) ترکیب ۱۲ در حالت جامد در اثر تابش نور فرابنفش (سمت چپ قبل از تابش نور UV، سمت راست پس از تابش نور UV)

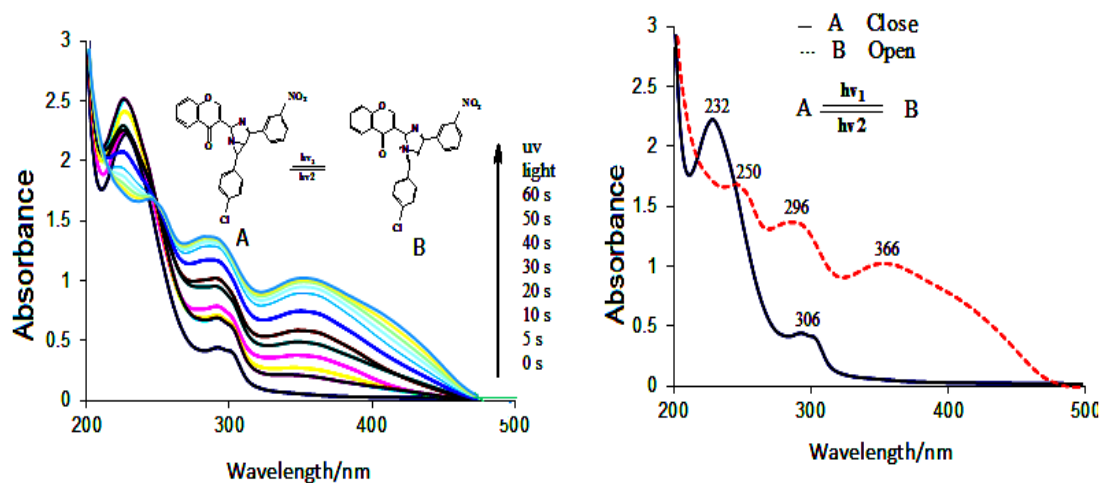


لازم به ذکر است که موقعیت استخلاف الکترون کشنده‌ای مانند گروه نیترو در حلقه فنیل واقع در بخش آزیرویدین ترکیب بی-سیکلیک رفتار فتوکرومیکی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. گروه نیترو در موقعیت پارا نسبت به گروه کلر در همان موقعیت یا گروه نیترو در موقعیت متا و یا استخلاف‌های الکترون دهنده اثر فتوکرومیکی بهتری داشته 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.

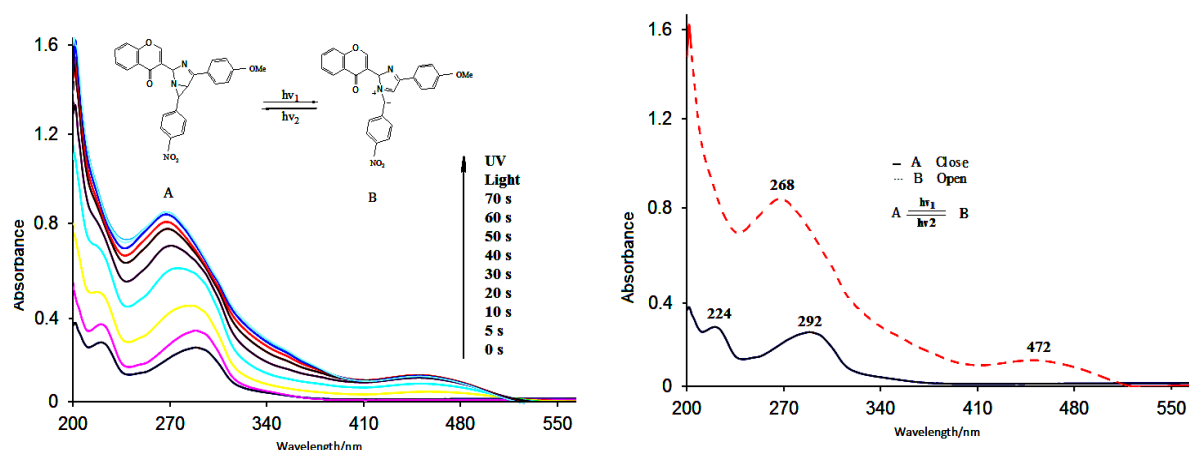
تغییرات طیفی UV-Vis محلول اتانولی ترکیبات ۱۳ - ۱۵ و تغییر رنگ آنها در حالت جامد که مشابه تغییر رنگ در ترکیب ۱۲ می‌باشد، در شکل‌های ۵-۷ و ۸ دیده می‌شود.



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-دی آزابی سیکلو [۰.۱.۳] هگنز-۳-ان-۲-یل-۴H-کرومن-۴-اون ها از طریق یک واکنش سه جزیی بین کتوآزیریدین ها، ۳-فرمیل کرومن و آمونیوم استات در اتانول مطلق با بازده های قابل قبول سنتز شدند. ساختار ترکیبات فتوکرومیک سنتز شده توسط داده های طیفی شناسایی شد. واکنش فتوکرومیک بی سیکلیک آزیرویدین های سنتز شده در حلال اتانول و در مدت زمان های مختلف بررسی شد و این بررسی ها حاکی از فتوکرومیک بودن ترکیبات می باشد. 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 شکل های باز حلقه رنگی تبدیل شدند. تمامی ترکیبات فتوکرومیک سنتز شده بدون اینکه تخریب شوند خواص فتوکرومیک خود را تا مدت ها حفظ می کنند.

#### ۵- تقدیر و تشکر

از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه دامغان تشکر می شود.

## 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  $\alpha,\beta$ -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.

