

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

رساله دکتری شیمی آلی

سنتز مشتقات جدید و پلیمرهای فتوکرومیک دارای کروموفور

اسپیروپیران

نگارنده: زین العابدین سپهر

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر علیرضا مهدویان

شهریور ۱۴۰۰



مدیریت تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

شماره:
تاریخ:
ویرایش:

پیوست شماره 2

دانشکده:

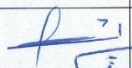
گروه:

رساله دکتری زین العابدین سپهر

تحت عنوان: سنتز مشتقات جدید و پلیمرهای فتوکرومیک دارای کروموفور اسپیروپیران

در تاریخ 1400/6/10 توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک رساله دکتری ارزیابی گردید و با درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی: دکتر علیرضا مهدویان		نام و نام خانوادگی: دکتر حسین نصرافهانی
	نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی:

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی: دکتر علی کیوانلو
	دکتر حسین نیکوفرد		نام و نام خانوادگی: دکتر محمد باخرد
			نام و نام خانوادگی: دکتر حمزه کیانی

این رساله را ضمن تشکر و سپاس بیکران و در کمال افتخار و اتقان تقدیم می نمایم به:

- محضر از شمنید پروماد عزیزم که از نگاهشان صلابت، از رفتارشان محبت، و از صبرشان ایستادگی را آموختم.

به همسر مهربانم، که وجودش شوق زیستن، وفایش مایه عشق، صفایش مایه آرامش و صبرش مایه پشتکار من است.

- به فرزندانم که آسایش آن مایه آرامش من است.

- به برادران و خواهران مهربانم که وجودشان مایه دلگرمی من است.

به استادان فرزانه و فرهیخته ای که در راه کسب علم و معرفت مرئیاری نمودند.

به آنان که در راه کسب دانش را به ما هدایت نمودند.

به آنان که نفس خیرشان و دعای روح پرورشان بدرقه ی راهم بود.

- الهام به من کمک کن تا بتوانم ادای دین کنم و به خواسته ی آنان جامه ی عمل بپوشانم.

پروردگار احسن عاقبت، سلامت و سعادت را برای آنان مقدر نما.

- خدایا توفیق خدمتی سرشار از شور و نشاط و همراه و همو با علم و دانش و پژوهش جهت رشد و شکوفایی ایران کنسال عنایت بفرما.

شکر و سپاس خدا را که بزرگترین امید و یاور در خطه خطی زندگیت و هر چه دارم از اوست.

نخست از پدر و مادر گرامی ام به پاس عاطفه‌ی سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که بهترین پشتیبان است، به پاس قلب بزرگشان که فریادرس است و به پاس محبت‌های بی‌دینشان که هرگز فروکش نمی‌کند؛ شکر و قدر دانی می‌کنم. پروردگارا؛ نه می‌توانم موایشان را که در راه عزت من سفید شد، سیاه کنم و نه برای دستهای مینبسته‌شان که عمره‌ی تلاش برای افتخار من است، مرهمی دارم. پس توفیق ده که هر خطه شکر گزارشان باشم و ثانیه‌های عمرم را در عسای دست بودشان بگذرانم.

از مسرعه‌ی زحماتم که به همدم و مشوق من در ادامه‌ی تحصیل بوده و همیشه از مساعدت‌های بیدیریش بهره‌مند بوده‌ام و سهم او تکل مرادها و سختی‌ها بوده تا زمینه‌ساز محیط آرام زندگیمان باشد صمیمانه سپاسگزارم. از فرزندان عزیزم که با تکل کاستی‌ها و مشکلات مراد می‌بودن این راه یاری کردند سپاسگزارم. از برادران، همسران و خواهران عزیزم که همیشه دوستان دارم و شادی و موفقیتشان را از خداوند سبحان می‌خواهم صمیمانه تقدیر می‌کنم.

از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی برای تمام حمایت‌ها و زحمات بی‌دریغشان سپاسگزاری می‌کنم که بدون شک انجام این پروژه بدون کمک و راهنمایی‌های ارزنده‌ی ایشان امکان‌پذیر نبوده است و برای ایشان سلامتی و سرملندی آرزو مندم.

از اساتید و ادرار کرامت، جناب آقای دکتر علی کیوانلو، جناب آقای دکتر محمد باخرد و جناب آقای دکتر حمزه کیانی که زحمت داوری رساله‌ی اینجانب را بر عهده داشتند؛ شکر می‌کنم. از نماینده محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد که مدیریت جلسه‌ی دفاع از رساله‌ی اینجانب را بر عهده داشتند کمال تشکر را دارم. از ریاست محترم دانشکده شیمی جناب آقای دکتر میرزایی و اساتید کرامت‌داری که افتخار مگاردی آن‌ها را داشتم سپاسگزارم. از جناب آقای مهندس امین عزیز که در ویرایش مقالات من یاری کردند تقدیر و تشکر می‌کنم. از کارشناسان عزیز آزمایشگاه جناب آقایان مومنی، یزدانی، طاهری و دکتر کلکی که در مدت تحصیل مرا یاری کردند صمیمانه سپاسگزارم.

از همدی و دانشجویان تحصیلات تکمیلی که در محیط آزمایشگاه فرصت علم آموزی در کنارشان را داشتم صمیمانه سپاسگزاری می‌کنم و برایشان آرزوی توفیق دارم.

تعمدنامه

اینجانب **زین العابدین سپهر** دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان-
نامه سنتز مشتقات جدید و پلیمرهای فتوکرومیک دارای کروموفور اسپروپیران تحت راهنمایی دکتر حسین
نصراصفهانی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا
ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی
شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از
پایان‌نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و
اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده
است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته
شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این رساله، فعالیت‌های تحقیقاتی انجام شده را معرفی خواهیم کرد. در یکی از این فعالیت‌ها، دو مشتق اسپروپیران، ۱'-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی‌متیل-۶-نیترواسپیرو(۲H-۱-بنزوپیران-۲',۲-ایندولین) و ۱'-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی‌متیل-۸-نیترواسپیرو(۲H-۱-بنزوپیران-۲',۲-ایندولین) که دارای گروه عاملی آلکین بر روی N، هستند، سنتز شدند. اتصال جهت‌گزين این ترکیبات اسپروپیران دارای گروه عاملی آلکین به ترکیبات آریل و آلکیل آزید در حضور مس (I) یدید و سدیم آسکوربات انجام شد و پاسخ‌های فوتوکرومیک محصولات در معرض تابش پرتو فرابنفش توسط طیف‌سنجی UV-Vis بررسی شد. در فعالیت تحقیقی دوم، برخی مشتقات ۱',۳',۳'-تری‌متیل‌اسپیرو[کرومن-۲',۲-ایندولین] دارای گروه‌های نیترو و فرمیل از واکنش ۱,۳,۳-تری‌متیل-۲-متیلن-۵-نیتروایندولین با مشتقات سالیسیل آلدهید مربوطه سنتز شدند. این ترکیبات دارای رفتارهای فوتوکرومیک متفاوت هستند. مولکول‌های فوتوکرومیک سنتز شده، به وسیله‌ی روش‌های طیف‌سنجی FT-IR، $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ شناسایی می‌شوند. به منظور بررسی خصوصیات فوتوکرومیک این ترکیبات، طیف UV-Vis محلول‌های متانولی آن‌ها قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض لامپ UV (در محدوده طیفی ۳۶۰-۴۰۰ نانومتر) بررسی شده است. در کار تحقیقی پایانی، سنتز ۱',۳',۳'-تری‌متیل-۸-نیترواسپیرو(کرومن-۲',۲-ایندولین)، سولواتوکرومیسم، فوتوکرومیسم آن در حالت جامد، مخلوط و در پیوند کووالانسی با پلی‌استیرن را ارائه می‌دهیم.

کلمات کلیدی: فوتوکرومیسم، اسپروپیران، سالیسیل آلدهید، ۱',۳',۲-تری‌متیل ایندولین، واکنش کلیک.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

ردیف	عنوان	نام مجله	DOI
۱	Synthesis, characterization, and UV–visible study of some new photochromic formyl-containing 1',3',3'-trimethylspiro[chromene-2,2'-indoline] derivatives	Journal of the Iranian Chemical Society	10.1007/s13738-021-02253-5
۲	Synthesis, characterization, and photochromism study of two spiropyran molecules with a terminal alkynyl functional group and their new 1,2,3-triazoline containing derivatives	Journal of the Iranian Chemical Society	10.1007/s13738-021-02412-8
۳	Solvatochromic and photochromic behavior of 1',3',3'-trimethyl-8-nitrospiro[chromene-2,2'-indoline]	Journal of Applied Chemical Research	
۴	Preparation of Polystyrene Containing Photochromic Functional Group	20 th Iranian Chemistry Congress	۲۶-۲۸ تیر ۹۷ دانشگاه فردوسی مشهد
۵	Preparation of Photochromic polyvinyl chloride	20 th Iranian Chemistry Congress	۲۶-۲۸ تیر ۹۷ دانشگاه فردوسی مشهد

فهرست مطالب

ظ	فهرست اشکال
ق	فهرست طرح ها
۱	فصل ۱ مقدمه
۲	۱-۱- فوتوکرومیسم
۳	۲-۱- اسپروپیران
۸	۱-۲-۱- سنتز اسپروپیران ها
	۱-۲-۱-۱- سنتز اسپروپیران ها از طریق واکنش تراکمی بازهای متیلن (یا پیش سازهای آن ها) با/ورتو
۸	هیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک
	۱-۲-۱-۲-۱- تهیه ی اسپروپیران ها با تراکم/ورتوهیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک با نمک کاتیون های
	هتروسیکلی دارای گروه های متیلن فعال، جداسازی نمک های استیریل و حذف عناصر اسید. ۱۴
	۱-۲-۱-۳-۱- محتمل ترین مکانیزم برای تهیه ی بنزواسپروپیران ها
	۱-۲-۲-۱- فوتوکرومیسم اسپروپیران
	۱-۲-۳-۱- سولواتوکرومیسم بنزواسپروپیران
	۱-۲-۴-۱- کمپلکس یون فلزی بنزواسپروپیران

- ۱-۲-۵- اسیدوکرومیسیم بنزواسپیروپیران ۱۹
- ۱-۲-۶- ترموکرومیسیم اسپروپیران ها ۲۲
- ۱-۲-۷- بنزواسپیروپیران و پلیمرها ۲۴
- ۱-۳- شیمی کلیک ۲۵
- ۱-۳-۱- ویژگی های واکنش شیمیایی کلیک ۲۸
- ۱-۳-۲- انواع واکنش شیمیایی کلیک ۳۰
- ۱-۳-۲-۱- واکنش حلقه زایی ۳۰
- ۱-۳-۲-۲- واکنش باز شدن هسته دوستی حلقه ۳۱
- ۱-۳-۲-۳- واکنش تراکم ترکیبات کربنیلی ۳۳
- ۱-۳-۲-۴- واکنش افزایش به پیوند کربن-کربن چندگانه ۳۴
- ۱-۳-۳- کاربرد واکنش کلیک و سیر تکاملی آن ۳۶

فصل ۲: بحث و بررسی نتایج ۳۹

- ۲-۱- بحث و بررسی نتایج ۴۰
- ۲-۲- سنتز مشتقات فوتوکرومیک اسپروپیران دارای آلکین انتهایی و مشتقات دارای ۳،۲،۱-تری آزول- ۴۱
- ۲-۲-۱- سنتز مواد اولیه ۴۲

۲-۲-۲- سنتز مشتقات دارای ۳،۲،۱-تری آزول متصل شده به سیستم اسپروپیران..... ۴۴

۲-۲-۲-۱- مکانیسم واکنش کلیک..... ۴۵

۲-۲-۳- شواهد طیفی ترکیبات اسپروپیران دارای آلکین انتهایی..... ۴۶

۲-۳-۱- ترکیب ۱'-(پروپارژیل)-۳،۳'-دی متیل-۶-نیترو اسپرو (H-۲-۱-بنزو پیران-۲،۲'-ایندولین)

..... (۴۴) ۴۶

۲-۳-۲- ترکیب ۱'-(پروپارژیل)-۳،۳'-دی متیل-۸-نیترو اسپرو (H-۲-۱-بنزو پیران-۲،۲'-ایندولین)

..... (۴۵) ۴۷

۲-۲-۴- بررسی خواص فوتوکرومیک ترکیبات اسپروپیران دارای آلکین انتهایی..... ۴۹

۲-۲-۵- کریستالوگرافی ترکیب ۱'-(پروپارژیل)-۳،۳'-دی متیل-۸-نیترو اسپرو (H-۲-۱-بنزو پیران-۲،۲'-ایندولین)

..... (۴۵) ۵۲

۲-۲-۶- شواهد طیفی مشتقات دارای ۳،۲،۱-تری آزول های متصل شده به سیستم اسپروپیران..... ۵۳

۲-۲-۶-۱- ترکیب ۳،۳'-دی متیل-۶-نیترو-۱'-(۱-۴-نیترو فنیل)-H-۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل (متیل)

اسپرو [کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۴۶)..... ۵۳

۲-۲-۶-۲- ترکیب ۱'-(۱-بنزیل-H-۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل (متیل)-۳،۳'-دی متیل-۶-نیترو اسپرو

[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۴۷)..... ۵۵

۲-۲-۶-۳- ترکیب ۳،۳'-دی متیل-۸-نیترو-۱'-(۱-۴-نیترو فنیل)-H-۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل (متیل)

اسپرو [کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۴۸)..... ۵۶

۴-۶-۲-۲- ترکیب ۱- (۱-بنزیل- H -۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل-۳،۳-دی متیل-۸-

نیترواسپیرو [کرومن-۲،۲-ایندولین] (۶۹) ۵۸

۷-۲-۲- بررسی خواص فوتوکرومیک مشتقات دارای ۳،۲،۱-تری آزول های متصل شده به سیستم

اسپیروپیران (۶۶-۶۹) ۶۰

۳-۲- سنتز تعدادی از مشتقات جدید ۱'،۳'،۳- تری متیل اسپيرو [کرومن-۲،۲-ایندولین] ۶۵

۱-۳-۲- سنتز مواد اولیه ۶۵

۲-۳-۲- بررسی خواص طیفی مشتقات جدید ۱'،۳'،۳- تری متیل اسپيرو [کرومن-۲،۲-ایندولین] (۹۴)-

(۹۷) ۶۷

۱-۲-۳-۲- بررسی خواص طیفی ترکیب ۱'،۳'،۳- تری متیل-۸-فرمیل-۵'،۶-دی نیترواسپیرو [کرومن-

۲،۲-ایندولین] (۹۴) ۶۷

۲-۲-۳-۲- بررسی خواص طیفی ترکیب ۱'،۳'،۳- تری متیل-۶-فرمیل-۵'،۸-دی نیترواسپیرو [کرومن-

۲،۲-ایندولین] (۹۵) ۶۸

۳-۲-۳-۲- بررسی خواص طیفی ترکیب ۱'،۳'،۳- تری متیل-۵'،۶-دی نیترواسپیرو

[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۹۶) ۶۹

۴-۲-۳-۲- بررسی خواص طیفی ترکیب ۱'،۳'،۳- تری متیل-۵'،۸-دی نیترواسپیرو [کرومن-۲،۲-

ایندولین] (۹۷) ۷۰

۳-۳-۲- بررسی خواص فوتوکرومیک مشتقات جدید ۳'،۳'،۱'-تری متیل اسپيرو [کرومن-۲،۲'-ايندولين]

۷۲..... (۹۴-۹۷)

۴-۲- سنتز ترکیب ۳'،۳'،۱'-تری متیل-۸-نیترو اسپيرو [کرومن-۲،۲'-ايندولين] و بررسی خواص

فوتوکرومیک آن در حالت های کریستال، مخلوط با پلی استیرن و در حالت متصل شده به پلی-

استیرن از طریق پیوند کووالانسی ۷۵

۴-۲-۱- بررسی خواص طیفی ترکیب ۳'،۳'،۱'-تری متیل-۸-نیترو اسپيرو [کرومن-۲،۲'-ايندولين] (۹۸) و

پلی استیرن عامل دار شده (۱۰۲ و ۱۰۳) ۷۷

۴-۲-۱-۱- بررسی خواص طیفی ترکیب ۳'،۳'،۱'-تری متیل-۸-نیترو اسپيرو [کرومن-۲،۲'-ايندولين] (۹۸)

..... ۷۷

۴-۲-۱-۲- بررسی خواص طیفی پلی استیرن عامل دار شده (۱۰۱ و ۱۰۲) ۷۸

۴-۲-۲- بررسی خواص فوتوکرومیک ترکیب ۳'،۳'،۱'-تری متیل-۸-نیترو اسپيرو [کرومن-۲، ۲'-ايندولين]

..... ۷۹

۵-۲- نتیجه گیری ۸۳

پیشنهاد برای کارهای آینده ۸۵

فصل ۳ قسمت تجربی ۸۹

۳-۱- دستگاه ها ۹۰

۳-۲- مواد اولیه ۹۰

۳-۳- تهیه ی ۱-توسیل-۲-پروپین ۹۰

۳-۴- تهیه ی ۱-آزیدو-۴-نیتروبنزن ۹۱

۳-۵- تهیه ی (آزیدومتیل) بنزن ۹۱

۳-۶- تهیه ی ۲،۳،۳-تری متیل-۳H-ایندول ۹۱

۳-۷- تهیه ی ۳،۳-دی متیل-۲-متیلن-۱-پروپ-۲-اینیل-۳،۲-دی هیدرو-۱H-ایندول ۹۲

۳-۸- تهیه ی ترکیبات ۳ و ۵-نیتروسالیسیل آلدهید ۹۲

۳-۸-۱- ترکیب ۵-نیتروسالیسیل آلدهید ۹۳

۳-۸-۲- ترکیب ۳-نیتروسالیسیل آلدهید ۹۴

۳-۹- سنتز ترکیبات ۱'-(پروپارژیل)-۳،۳'-دی متیل-۶-نیتروواسپیرو(۲H-۱-بنزوپیران-۲،۲'-ایندولین)

(۶۴) و ۱'-(پروپارژیل)-۳،۳'-دی متیل-۸-نیتروواسپیرو(۲H-۱-بنزوپیران-۲،۲'-ایندولین) (۶۵). ۹۴

۳-۹-۱- ترکیب ۱'-(پروپارژیل)-۳،۳'-دی متیل-۶-نیتروواسپیرو(۲H-۱-بنزوپیران-۲،۲'-ایندولین) (۶۴)

..... ۹۵

۳-۹-۲- ترکیب ۱'-(پروپارژیل)-۳،۳'-دی متیل-۸-نیتروواسپیرو(۲H-۱-بنزوپیران-۲،۲'-ایندولین) (۶۵)

..... ۹۵

۳-۱۰- سنتز مشتقات دارای ۱،۲،۳-تری آزول های متصل شده به سیستم فوتوکرومیک اسپروپیران

(۶۶-۶۹) ۹۶

- ۳-۱۰-۱- ترکیب ۳،۳-دی متیل-۶-نیترو-۱-((۱-۴-نیترو فنیل)-H-۱-۳،۲-تری آزول-۴-ایل) متیل) ۹۶..... [کرومن-۲،۲-ایندولین] (۶۶)
- ۳-۱۰-۲- ترکیب ۱-((۱-بنزیل-H-۱-۳،۲-تری آزول-۴-ایل) متیل)-۳،۳-دی متیل-۶-نیترو اسپرو ۹۷..... [کرومن-۲،۲-ایندولین] (۶۷)
- ۳-۱۰-۳- ترکیب ۳،۳-دی متیل-۸-نیترو-۱-((۱-۴-نیترو فنیل)-H-۱-۳،۲-تری آزول-۴-ایل) متیل) ۹۷..... [کرومن-۲،۲-ایندولین] (۶۸)
- ۳-۱۰-۴- ترکیب ۱-((۱-بنزیل-H-۱-۳،۲-تری آزول-۴-ایل) متیل)-۳،۳-دی متیل-۸-نیترو اسپرو ۹۸..... [کرومن-۲،۲-ایندولین] (۶۹)
- ۳-۱۱- سنتز ترکیب ۳،۳،۲-تری متیل-۵-نیترو-۳H-ایندول ۹۸.....
- ۳-۱۲- سنتز ترکیب ۳،۳،۱-تری متیل-۲-متیلن-۵-نیترو ایندولین (۹۱) ۹۹.....
- ۳-۱۳- سنتز ترکیب ۲-هیدروکسی-۵-نیترو ایزوفتال آلدهید (۹۳) ۱۰۰.....
- ۳-۱۴- سنتز ترکیب ۵-فرمیل-۲-هیدروکسی بنز آلدهید (۹۵) ۱۰۱.....
- ۳-۱۵- سنتز ترکیب ۴-هیدروکسی-۵-نیترو ایزوفتال آلدهید (۹۶) ۱۰۱.....
- ۳-۱۶- سنتز مشتقات جدید ۱،۳،۳-تری متیل اسپرو [کرومن-۲،۲-ایندولین] (۹۴-۹۷) ۱۰۲.....
- ۳-۱۶-۱- ترکیب ۱،۳،۳-تری متیل-۸-فرمیل-۶-دی نیترو اسپرو [کرومن-۲،۲-ایندولین] (۹۴) ۱۰۲... (۹۴)
- ۳-۱۶-۲- ترکیب ۱،۳،۳-تری متیل-۶-فرمیل-۸-دی نیترو اسپرو [کرومن-۲،۲-ایندولین] (۹۵) ۱۰۳... (۹۵)

۳-۱۶-۳- ترکیب ۱'، ۳'، ۳'-تری متیل-۵'، ۶-دی نیترو واسپیرو [کرومن-۲، ۲'-ایندولین] (۹۶) ۱۰۳

۳-۱۶-۴- ترکیب ۱'، ۳'، ۳'-تری متیل-۵'، ۸-دی نیترو واسپیرو [کرومن-۲، ۲'-ایندولین] (۹۷) ۱۰۴

۳-۱۷- سنتز ترکیب ۱'، ۳'، ۳'-تری متیل-۸-نیترو واسپیرو [کرومن-۲، ۲'-ایندولین] (۹۸) ۱۰۴

۳-۱۸- سنتز پلی استیرن دارای گروه عاملی ۳-نیترو سالیسیل آلدهید (۱۰۱) ۱۰۵

۳-۱۹- سنتز پلی استیرن دارای گروه عاملی ۱'، ۳'، ۳'-تری متیل-۸-نیترو واسپیرو [کرومن-۲، ۲'-ایندولین]

(۱۰۲) ۱۰۶

۱۲۶

پیوست ها

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: نمایشی از فعل و انفعالات رخ داده بین (A) جفت الکترون روی اتم نیتروژن و اربیتال خالی ضدپیوندی..... ۵
- شکل ۲-۱: اسپروپیران‌های سری بنزوکسازینون و ایندولین بر پایه ی ۴،۲-دی هیدروکسی ایزونفتال آلدئید..... ۱۰
- شکل ۳-۱: اسپروپیران‌هایی با گروه‌های آلکیل، بنزیل، سیکلوهگزیل و استخلاف‌های حاوی اتر تاجی در اتم نیتروژن..... ۱۱
- شکل ۴-۱: اسپروپیران‌هایی از گروه بنزازول اسپروپیران..... ۱۲
- شکل ۵-۱: نمایش شماتیک تفاوت انرژی بین حالت پایه و حالت برانگیخته‌ی فرم BMC در حلال‌های قطبی و غیرقطبی..... ۱۸
- شکل ۶-۱: تغییر جذب برگشت پذیر مشتق اسپروپیران (۲۸) (دارای استخلاف Cl) با تغییرات pH.. ۲۱
- شکل ۷-۱: طیف انتشار فلورسانس ترکیب ۳۵ در مقادیر مختلف pH..... ۲۱
- شکل ۸-۱: اسپروپیران‌های سری (۴۱-۴۸) ساخته شده توسط مینکین و همکارانش..... ۲۲
- شکل ۹-۱: بیس اسپروپیران‌هایی با سیستم‌های کروموفور مزدوج به هنگام باز شدن حرارتی..... ۲۴
- شکل ۱۰-۱: ایزومری شدن پلیمرهای مکانیکی بنزواسپروپیران..... ۲۵
- شکل ۱-۲: اثر تابش پرتو فرابنفش بر بلورهای ترکیبات اسپروپیران دارای آلکین انتهایی (۶۴ و ۶۵) ۴۹
- شکل ۲-۲: تغییر رنگ محلول ترکیبات اسپروپیران دارای آلکین انتهایی (۶۴ و ۶۵) در اثر تابش پرتو فرابنفش..... ۵۰

- شکل ۳-۲: طیف UV-Vis مربوط به محلول (۰/۰۵ میلی مولار در حلال متانول) ترکیب ۶۴ قبل از تابش پرتو UV ۵۰
- شکل ۴-۲: طیف UV-Vis مربوط به محلول (۰/۰۵ میلی مولار در حلال متانول) ترکیب ۶۴ پس از تابش پرتو UV ۵۱
- شکل ۵-۲: طیف UV-Vis مربوط به محلول (۰/۰۵ میلی مولار در حلال متانول) ترکیب ۶۵ قبل از تابش پرتو UV ۵۱
- شکل ۶-۲: طیف UV-Vis مربوط به محلول (۰/۰۵ میلی مولار در حلال متانول) ترکیب ۶۵ پس از تابش پرتو UV ۵۲
- شکل ۷-۲: کریستالوگرافی ترکیب (۱')-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی متیل-۸-نیترواسپیرو(۱-۲H)-بنزوپیران-۲,۲-ایندولین (۶۵) ۵۳
- شکل ۸-۲: طیف UV-Vis ترکیب ۳',۳'-دی متیل-۶-نیترو-۱'-(۱)-(۴-نیتروفنیل)-۱H-۲,۳-تری آزول-۴-ایل(متیل)اسپیرو[کرومن-۲,۲-ایندولین] (۶۶) در حلال متانول قبل از تابش UV ۶۰
- شکل ۹-۲: طیف UV-Vis ترکیب ۳',۳'-دی متیل-۶-نیترو-۱'-(۱)-(۴-نیتروفنیل)-۱H-۲,۳-تری آزول-۴-ایل(متیل)اسپیرو[کرومن-۲,۲-ایندولین] (۶۶) در حلال متانول پس از تابش UV ۶۱
- شکل ۱۰-۲: طیف UV-Vis ترکیب ۱'-(۱-بنزیل-۱H-۲,۳-تری آزول-۴-ایل(متیل)-۳',۳'-دی متیل-۶-نیترواسپیرو[کرومن-۲,۲-ایندولین] (۶۷) در حلال متانول قبل از تابش UV ۶۱
- شکل ۱۱-۲: طیف UV-Vis ترکیب ۱'-(۱-بنزیل-۱H-۲,۳-تری آزول-۴-ایل(متیل)-۳',۳'-دی متیل-۶-نیترواسپیرو[کرومن-۲,۲-ایندولین] (۶۷) در حلال متانول بعد از تابش UV ۶۲

- شکل ۲-۱۲: طیف UV-Vis محلول (۰/۰۵ میلی مولار، در حلال متانول) ترکیب ۳،۳'-دی متیل-۸-نیترو-۱-((۱-۴-نیتروفنیل)-۱H-۲، ۳-تری آزول-۴-ایل)متیل)اسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۶۸) قبل از تابش UV ۶۳
- شکل ۲-۱۳: طیف UV-Vis محلول (۰/۰۵ میلی مولار، در حلال متانول) ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۱H-۲، ۳-تری آزول-۴-ایل)متیل)-۳،۳'-دی متیل-۸-نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۶۹) قبل از تابش UV ۶۳
- شکل ۲-۱۴: طیف UV-Vis محلول (۰/۰۵ میلی مولار، در حلال متانول) ترکیب ۳،۳'-دی متیل-۸-نیترو-۱-((۱-۴-نیتروفنیل)-۱H-۲، ۳-تری آزول-۴-ایل)متیل)اسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۶۸) پس از تابش UV ۶۴
- شکل ۲-۱۵: طیف UV-Vis محلول (۰/۰۵ میلی مولار، در حلال متانول) ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۱H-۲، ۳-تری آزول-۴-ایل)متیل)-۳،۳'-دی متیل-۸-نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۶۹) پس از تابش UV ۶۴
- شکل ۲-۱۶: طیف UV-Vis ترکیب ۳،۳'،۱'-تری متیل-۸-فرمیل-۶،۵'-دی نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۹۴) در حلال متانول قبل و بعد از تابش UV ۷۳
- شکل ۲-۱۷: طیف UV-Vis ترکیب ۳،۳'،۱'-تری متیل-۸،۵'-دی نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۹۵) در حلال متانول، قبل و بعد از تابش UV ۷۳
- شکل ۲-۱۸: طیف UV-Vis ترکیب ۳،۳'،۱'-تری متیل-۶،۵'-دی نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۹۶) در حلال متانول، قبل و بعد از تابش UV ۷۴
- شکل ۲-۱۹: طیف UV-Vis ترکیب ۳،۳'،۱'-تری متیل-۸،۵'-دی نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۹۷) در حلال متانول، قبل و بعد از تابش UV ۷۴

شکل ۲-۲۰: محلول‌هایی از ترکیب ۱'،۳'،۳-تری متیل-۸-نیتروواسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۱ میلی مولار) در حلال‌های مختلف مانند استونیتریل، DMF، متانول و اتانول (به ترتیب از چپ به راست) ۷۹

شکل ۲-۲۱: طیف UV-Vis ترکیب ۱'،۳'،۳-تری متیل-۸-نیتروواسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] در حلال های استونیتریل، DMF، اتانول و متانول ۸۰

شکل ۲-۲۲: تغییر رنگ بلورهای ترکیب ۱'،۳'،۳-تری متیل-۸-نیتروواسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین]: قبل از تابش پرتو UV (a)، پس از تابش پرتو UV (b) و پس از قرار گرفتن در تاریکی به مدت ۲۴ ساعت (c) ۸۱

شکل ۲-۲۳: طیف UV-Vis ترکیب ۱'،۳'،۳-تری متیل-۸-نیتروواسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] در حالت جامد، قبل و بعد از تابش پرتو UV ۸۱

شکل ۲-۲۴: تاثیر تابش پرتو فرابنفش بر ترکیب ۱۰۲: بلورهای ترکیب ۱'،۳'،۳-تری متیل-۸-نیتروواسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (a)، ترکیب ۱۰۲ قبل از تابش UV (b) و بعد از تابش UV (c) ۸۲

شکل ۲-۲۵: فیلم نازک از مخلوط پلی استیرن و اسپیروپیران قبل از تابش پرتو UV (a)، پس از تابش پرتو UV (b) و بعد از ۲ ساعت قرار گرفتن در تاریکی (c) ۸۲

فهرست طرح‌ها

- طرح ۱-۱: نمایش ایزومر سیسوئید با شکست غیریکنواخت پیوند C_{spiro}-O تشکیل شده از SP ۶
- طرح ۲-۱: مکانیسم‌های رقابتی که در اولین گام ایزومری شدن نوری SP-MC درگیر هستند ۶
- طرح ۳-۱: نمایش ایزومرهای مختلف MC ممکن ناشی از تحریک نوری از فرم بسته‌ی SP ۷
- طرح ۴-۱: واکنش تراکمی بازهای متیلن با/ورتو هیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک ۸
- طرح ۵-۱: سنتز اسپروپیران‌ها با استفاده از نمک چهارتایی ایندولنیلیوم ۹
- طرح ۶-۱: سنتز اسپروپیران‌های دارای استخلاف در موقعیت ۴' از واکنش تراکمی بازهای ایندولین یا نمک‌های آن‌ها با/ورتو هیدروکسی آلدهیدها ۹
- طرح ۷-۱: سنتز اسپروپیران‌های دارای یک گروه ایندولین مضاعف در موقعیت ۴' ۹
- طرح ۸-۱: ایندولینواسپیروکرومن‌های جدید حاوی یک قطعه فوران فشرده در موقعیت ۶' بخش کرومن ۱۰
- طرح ۹-۱: اسپروپیران‌های دارای هترواتم در بخش ایندولین ۱۱
- طرح ۱۰-۱: تهیه‌ی تک مرحله‌ای ایزوایندولین اسپروپیران‌ها ۱۲
- طرح ۱۱-۱: اسپروپیران‌های هفت عضوی موسوم به اسپروکسپینون‌ها ۱۲
- طرح ۱۲-۱: تهیه‌ی فرم زنجیره‌ی باز اسپروکساسین‌ها ۱۳
- طرح ۱۳-۱: تهیه‌ی اسپروپیران فوتوکرومیک (۲۴) در حضور مقادیر کاتالیزوری از پرکلریک اسید ۱۳
- طرح ۱۴-۱: سنتز اسپروپیران از تراکم پرکلرات‌های ۵،۲-دی متیل و ۲-اتیل-۵-متیل بنزو-۳،۱-دی تیولیوم با مشتقات /ورتو هیدروکسی بنزونفتالدهیدهای آروماتیک ۱۴
- طرح ۱۵-۱: سنتز اسپروپیران‌های سری بنزوکسازینون ۱۵

- طرح ۱-۱۶: محتمل ترین مکانیزم برای تهیه ی بنزواسپیروپیران ها ۱۵
- طرح ۱-۱۷: ایزومری شدن اسپروپیران و مروسیانین ۱۷
- طرح ۱-۱۸: کمپلکس یون فلزی بنزواسپیروپیران ۱۹
- طرح ۱-۱۹: اسیدوکرومیسیم بنزواسپیروپیران ۲۰
- طرح ۱-۲۰: اسپروپیران های پل دار (یا کرومنوآکریدین ها) ۴۹ و ۵۰ ۲۳
- طرح ۱-۲۱: مکانیسم واکنش آزید-آلکین انتهایی کاتالیز شده با مس (I) ۳۱
- طرح ۱-۲۲: واکنش باز شدن حلقه ی اپوکسیدها بر اثر حمله ی آمین ۳۲
- طرح ۱-۲۳: واکنش باز شدن جهت گزینی حلقه ی دی اکسیران با بنزیل آمین ۳۳
- طرح ۱-۲۴: واکنش تراکمی آلدهید آلیفاتیک اشباع خطی با D-ایزوآسکوربیک اسید ۳۴
- طرح ۱-۲۵: مکانیسم واکنش کلیک تیول-ان ۳۵
- طرح ۲-۱: سنتز مشتقات فوتوکرومیک اسپروپیران دارای آلکین انتهایی ۴۱
- طرح ۲-۲: سنتز مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزول های متصل شده به سیستم فوتوکرومیک
- اسپیروپیران ۴۲
- طرح ۲-۳: سنتز ۵،۳-نیتروسالیسل آلدهید ۴۲
- طرح ۲-۴: سنتز ۳،۳،۲-تری متیل-۳H-ایندول ۴۲
- طرح ۲-۵: سنتز ۱-توسیل-۲-پروپین ۴۳
- طرح ۲-۶: سنتز ۳،۳-دی متیل-۲-متیلن-۱-پروپ-۲-اینیل-۳،۲-دی هیدرو-۱H-ایندول ۴۳
- طرح ۲-۷: سنتز ۱-آزیدو-۴-نیتروبنزن (۸۱) ۴۳
- طرح ۲-۸: سنتز (آزیدومتیل) بنزن (۸۳) ۴۳
- طرح ۲-۹: مکانیسم واکنش کلیک اسپروپیران دارای آلکین انتهایی ۴۵
- طرح ۲-۱۰: سنتز مشتقات فوتوکرومیک جدید از ۳'،۳،۱'-تری متیل اسپرو[کرومن-۲،۲-ایندولین]. ۶۵

- طرح ۱۱-۲: سنتز ترکیب ۳،۳،۱-تری متیل-۲-متیلن-۵-نیتروایندولین ۶۶
- طرح ۱۲-۲: سنتز ۲-هیدروکسی-۵-نیتروایزوفتال آلدهید ۶۶
- طرح ۱۳-۲: سنتز ۴-هیدروکسی-۵-نیتروایزوفتال آلدهید ۶۶
- طرح ۱۴-۲: سنتز ترکیب ۳،۳،۱-تری متیل-۲-متیلن ایندولین ۷۵
- طرح ۱۵-۲: سنتز ترکیب ۳-نیترو-۵-(کلرومتیل)سالیسیل آلدهید ۷۶
- طرح ۱۶-۲: سنتز پلی استیرن عامل دار شده با ۳-نیتروسالیسیل آلدهید ۷۶
- طرح ۱۷-۲: سنتز پلی استیرن دارای گروه عاملی اسپروپیران ۷۶

فصل ۱ مقدمه

۱-۱- فوتوکرومیسم

فوتوکرومیسم^۱ تبدیل متقابل یک گونه‌ی شیمیایی منفرد بین دو حالت با طیف جذب متفاوت در هنگام تابش نور است [۱، ۲]. تغییرات ممکن است توسط پرتو فرابنفش، مرئی و پرتو فروسرخ ایجاد شود. ایزومرهای تولید شده به وسیله‌ی تابش فوتونیک نه تنها در طیف جذب بلکه در خصوصیات مختلف فیزیکی و شیمیایی مانند ضریب شکست، ثابت دی‌الکتریک و ساختار هندسی متفاوت هستند [۲].

ترکیبات فوتوکرومیک آلی، مولکول‌هایی هستند که بسیار مورد توجه قرار دارند؛ زیرا امکان ایجاد مسیرهایی برای مواد کاربردی جدید را دارند که از قطبیت و تغییرات هندسی ناشی از تابش بهره می‌برند. مولکول‌های فوتوکرومیک را می‌توان برای تولید ترکیباتی با رفتار قابل تغییر به کار برد که در آن می‌توان از تابش نور برای القای انتقال‌های ساختاری برگشت‌پذیر استفاده کرد [۳]. تغییرات رنگ ناشی از تابش نور منجر به استفاده از آن‌ها در دستگاه‌های مختلف حساس به نور مانند عینک حساس به نور [۴]، حافظه‌ی نوری [۵]، دستگاه‌های مولکولی [۶] و برنامه‌های سنجش نوری، مانند حمل و نقل یون‌های فلز [۷] و تشخیص فلز می‌شود [۸-۱۰].

از خانواده‌های معروف ترکیبات فوتوکرومیک می‌توان به بنزوآسپیروپیران‌ها، اسپیرونفتواکسازین، نفتوپیران، دی‌آریلاتن‌ها و فوریل فولجیدها اشاره کرد. تمام این خانواده‌های ترکیبات فوتوکرومیک تحت رفتار ایزومری شدن نوری برگشت‌پذیر قرار دارند: یک ایزومر می‌تواند به دیگری تبدیل شود و سپس در تاریکی (ترمودینامیکی) یا تحت تابش نور متفاوت به شکل اولیه برگردد.

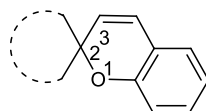
توجه به ترکیبات فوتوکرومیک آلی افزایش یافته است زیرا آنها نشان دهنده‌ی سیستم‌های مولکولی هستند که در دو شکل مولکولی پایدار وجود دارند و می‌توانند با طیف گسترده‌ای از کاربردهای بالقوه در الکترونیک، فوتونیک و محاسبات از یک حالت به دیگری تبدیل شوند [۱۰]. کلیدهای اندازه‌ی مولکولی که

¹ Photochromism

در یک مدار با مقیاس نانو گنجانیده شده‌اند، قادر به تشخیص وقایع و انتقال سیگنال در پاسخ به تحریک محیط هستند [۱۱، ۱۲].

۱-۲- اسپیروپیران

اسپیروپیران^۱ (۱) نوعی ترکیب شیمیایی آلی است که به دلیل خواص فوتوکرومیک آن شناخته شده است و این خواص فوتوکرومیک موجبات استفاده از این مولکول را در حوزه‌های پزشکی و فناوری فراهم کرده است. اسپیروپیران‌ها در اوایل قرن بیستم کشف شدند [۱۳]. با این حال، اواسط دهه‌ی بیست بود که فیشر و هیرشبرگین^۲ مشخصات فوتوکرومیک و واکنش برگشت‌پذیر آن‌ها را مشاهده کردند. در سال ۱۹۵۲، فیشر و همکارانش برای اولین بار فوتوکرومیسم در اسپیروپیران‌ها را گزارش کردند. از آن زمان، مطالعات زیادی در مورد ترکیبات فوتوکرومیک انجام شده که تا به امروز ادامه داشته است. اسپیروپیران ایزومری از $H-2$ پیران است که اتم‌های هیدروژن در موقعیت شماره‌ی ۲ توسط یک حلقه‌ی ثانویه‌ی متصل به این موضع از مولکول پیران به روش اسپیرو جایگزین می‌شود.



(۱)

بنابراین یک اتم کربن وجود دارد که در هر دو حلقه، حلقه‌ی پیران و حلقه‌ی جایگزین شده مشترک است. حلقه‌ی دوم، حلقه‌ی جایگزین شده، معمولاً هتروسیکل بوده اما موارد استثنایی نیز وجود دارد. وقتی اسپیروپیران در محلول با حلال‌های قطبی باشد یا گرما (ترموکرومیسم^۳) یا تابش (فوتوکرومیسم^۴) دریافت

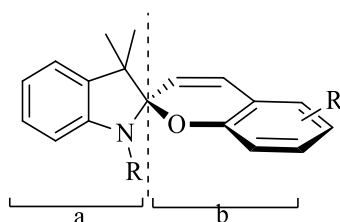
¹ Spiropyran

² Fisher and Hirshbergin

³ Thermochromism

⁴ Photochromism

کند، رنگی می‌شود زیرا ساختار آن تغییر کرده و به شکل مروسیانین^۱ تبدیل می‌شود. اتم کربن اسپرو SP دو سیستم جدا شده π متعامد (۲) را متصل می‌کند. بنابراین، طیف جذب SP در شکل بسته‌ی آن صرفاً حاصل جمع طیف‌های دو نیمه‌ی مولکول است که فقط در نواحی فرابنفش، نوارهای جذب دیده می‌شود و در ناحیه‌ی مرئی هیچ نواری وجود ندارد [۱۴]. با قرار گرفتن در معرض تابش پرتو فرابنفش، پیوند C-O مربوط به اسپروپیران شکسته شده و منجر به ایجاد یک ساختار مسطح MC می‌شود که اجازه می‌دهد دو سیستم π از مولکول مزدوج شده و در نتیجه یک نوار جذب قوی در ناحیه‌ی مرئی (۵۰۰-۶۰۰ نانومتر) مشاهده شود [۲، ۱۴].

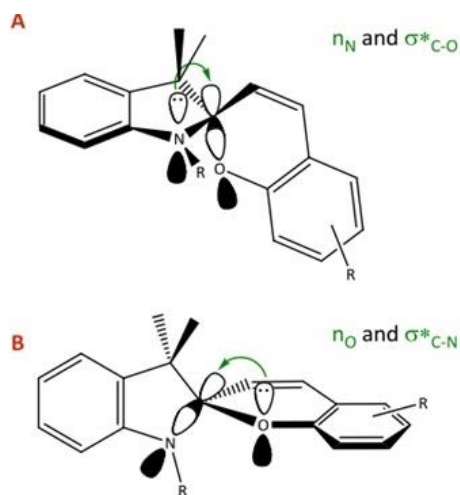


(۲)

انتقال جزئی از جفت الکترون منفرد اتم نیتروژن به اوربیتال ضدپیوندی $C_{\text{spiro-O}}$ (σ^*) منجر به کوتاه شدن پیوند $C_{\text{spiro-N}}$ و به طولیل شدن پیوند $C_{\text{spiro-O}}$ می‌شود (شکل ۱-۱، A). در نتیجه، در حالی که پیوند $C_{\text{spiro-N}}$ تقویت می‌شود، پیوند $C_{\text{spiro-O}}$ ضعیف شده و مستعد شکستن در روند ایزومری شدن SP-MC می‌شود. این اثر فقط تا حدی با فعل و انفعال بین الکترون‌های ناپیوندی اکسیژن (n_O) و ضدپیوندی C-N (σ^*_{CN}) جبران می‌شود (شکل ۱-۱، B). این فعل و انفعال بطور قابل توجهی ضعیف‌تر از $n_N \rightarrow \sigma^*_{\text{CO}}$ است، زیرا مرکز اکسیژن با الکترونگاتیوی بیشتر، یک الکترون‌دهنده‌ی ضعیف‌تر از نیتروژن بوده و بنابراین فاصله‌ی انرژی بین اوربیتال‌های متقابل آن بیشتر است. گزارش شده است که استخلاف‌های الکترون‌کشنده بر روی حلقه‌ی بنزن قطعه‌ی پیران باعث تقویت $n_N \rightarrow \sigma^*_{\text{C-O}}$ می‌شوند، در حالی که استخلاف‌های الکترون‌دهنده،

¹ Merocyanine

آن را ضعیف می‌کنند. به عنوان مثال، وجود گروه‌های نیترو باعث گسترش الکترون‌های ناپیوندی N به سیستم π حلقه‌ی بنزوپیران می‌شود، بنابراین پیوند C_{spiro}-O را بیش‌تر تضعیف می‌کند. تحریک نوری مولکول با پرتو فرابنفش منجر به شکسته شدن پیوند ضعیف و بلندتر شده‌ی C_{spiro}-O می‌شود [۱۵، ۱۰].



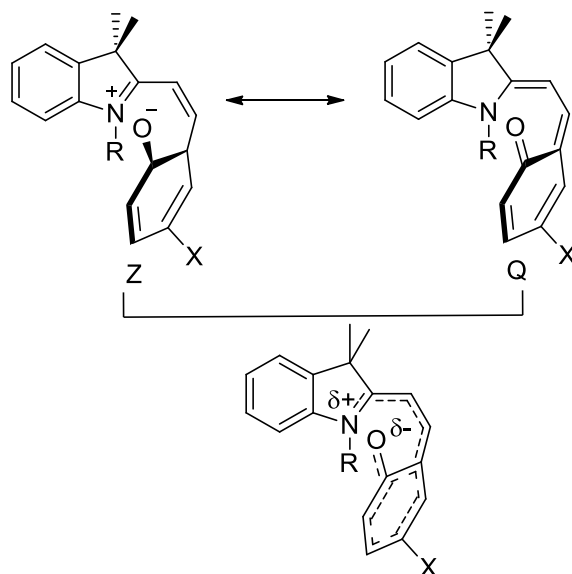
شکل ۱-۰: نمایشی از فعل و انفعالات رخ داده بین (A) جفت‌الکترون روی اتم نیتروژن و اربیتال خالی ضدپیوندی σ^*_{C-O} و (B) جفت‌الکترون روی اتم اکسیژن و اربیتال σ^*_{C-N}

مرحله اولیه‌ی واکنش باز شدن حلقه، شکست غیریکنواخت پیوند C_{spiro}-O برای تشکیل یک واسطه‌ی باز سیسوئید^۱ است که می‌تواند به طور کلی به عنوان یک هیبرید رزونانس بین فرم کوئینونی^۲ (Q) و یونی^۳ (Z) توصیف شود (طرح ۱-۱).

^۱ Cisoid Open Intermediate

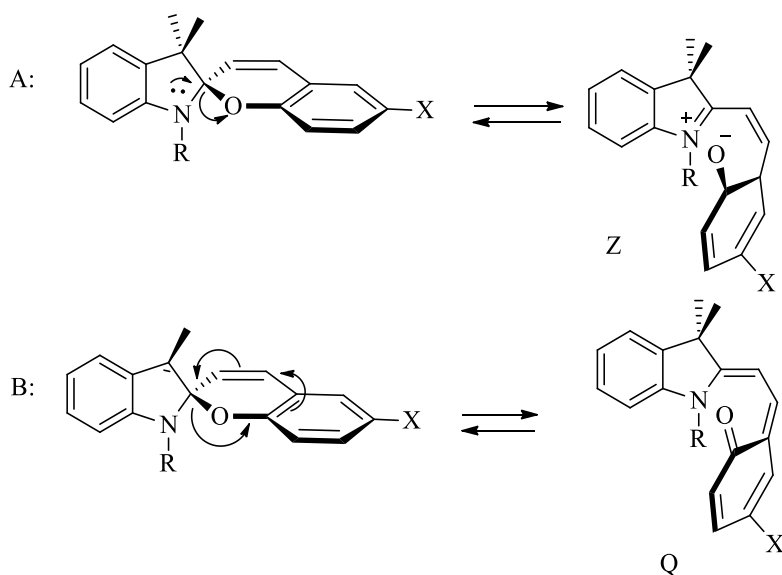
^۲ Quinonic

^۳ Zwitterionic



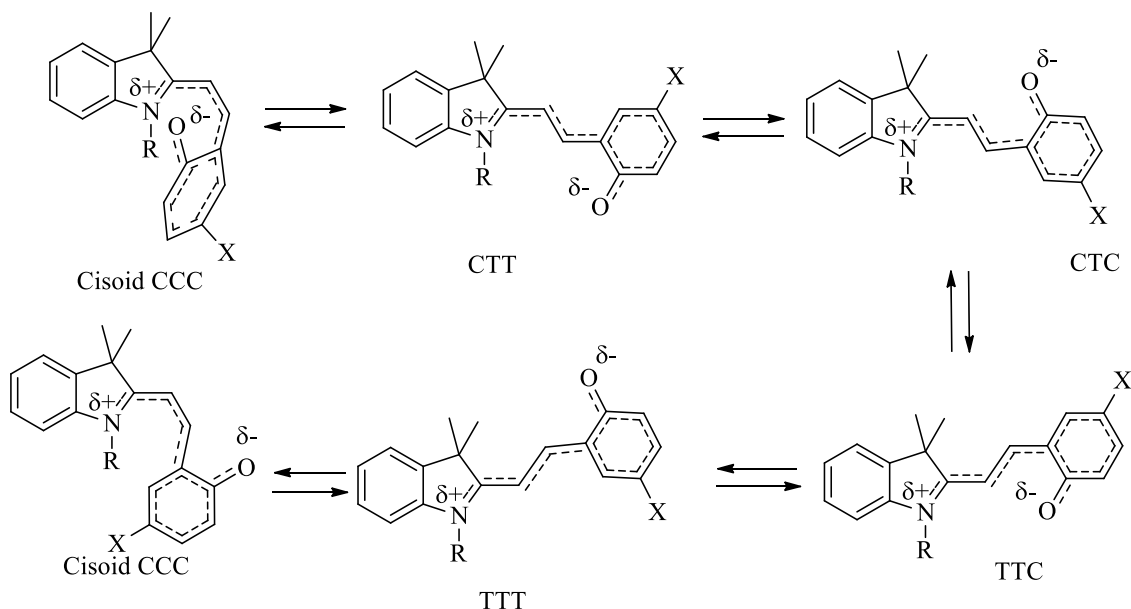
طرح ۱-۰: نمایش ایزومر سیسوتیید با شکست غیریکنواخت پیوند $C_{\text{spiro}}-O$ تشکیل شده از SP

در مرحله اول، ایزومری شدن نوری SP-MC به شدت تحت تأثیر قطبیت حلال است. در حلال‌های قطبی، شکستن یونی پیوند $C_{\text{spiro}}-O$ با کمک نیتروژن ایندولین رخ می‌دهد (طرح ۲-۱، A) که منجر به یک واسطه‌ی یونی (Z) می‌شود؛ درحالی که در حلال غیرقطبی یک مکانیزم باز شدن الکتروسیکلی غیرقطبی بدون کمک نیتروژن ایندولین رخ می‌دهد (طرح ۲-۱، B) و منجر به یک واسطه‌ی کینوئید (Q) می‌شود [۱۶، ۱۷].



طرح ۲-۰: مکانیسم‌های رقابتی که در اولین گام ایزومری شدن نوری SP-MC درگیر هستند

واسطه‌ی باز سیسوئید تشکیل شده به لحاظ کششی تحت فشار قرار می‌گیرد زیرا دو نیمه‌ی مولکول هنوز متعامد یکدیگر هستند و از طریق بازآرایی هندسی به سرعت به ایزومرهای MC سطح تبدیل می‌شود (طرح ۳-۱) [۱۸، ۱۰].



طرح ۳-۰: نمایش ایزومرهای مختلف MC ممکن ناشی از تحریک نوری از فرم بسته‌ی SP

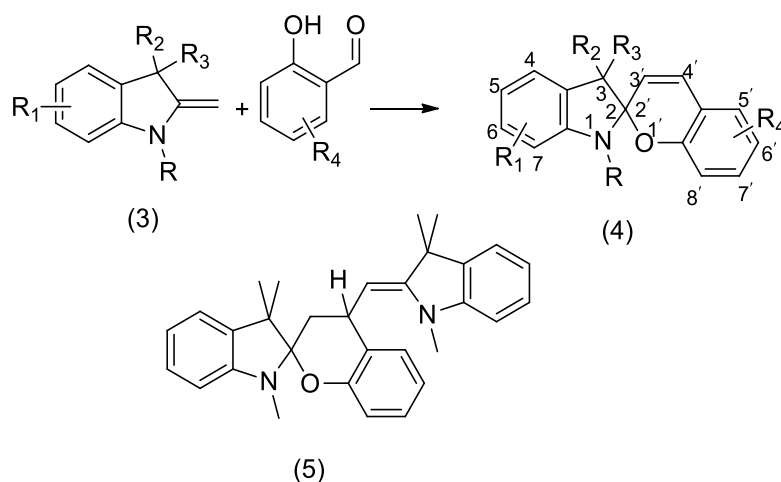
این ایزومرهای MC از نظر ترتیب هندسی در امتداد زنجیره‌ی مرکزی سه پیوند دوگانه C-C متفاوت هستند و با استفاده از سه حرف C و T برچسب‌گذاری می‌شوند که به ترتیب سیس یا ترانس را نشان می‌دهد. تنها ایزومرهای MC پایدار، دارای پیکربندی ترانس حول پیوند مرکزی دوگانه‌ی جزئی C-C هستند و ایزومرهای سیس مربوطه به دلیل ممانعت فضای داخلی، دارای سطح انرژی بالاتری هستند [۱۹]. طبق محاسبات مدل‌سازی نظری، ساختار پایدارترین ایزومرهای MC در محلول، صورتبندی‌های TTC و CTC هستند [۱۹، ۱۰]. حضور استخلاف‌های الکترون‌کشنده در حلقه‌ی بنزن قطعه‌ی پیران، با ایجاد رزونانس بار منفی نسبی روی اکسیژن باعث پایداری فرم MC می‌شود [۲، ۲۰]. موقعیت استخلاف‌های الکترون‌کشنده بسیار مهم است و فقط استخلاف‌های *پارا* و *رتو* می‌توانند با اثر مزومری خود باعث پایداری فرم MC شوند.

۱-۲-۱- سنتز اسپروپیران‌ها

روش‌های استاندارد برای سنتز اسپروپیران‌ها عملاً بدون تغییر باقی مانده است و می‌تواند به دو گروه اصلی تقسیم شود: (۱) واکنش تراکمی بازهای متیلن (یا پیش‌سازهای آن‌ها) با/ورتو هیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک؛ (۲) تراکم *آلفا* هیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک با نمک‌های کاتیون‌های هتروسیکلی حاوی گروه‌های متیلن فعال.

۱-۱-۲-۱- سنتز اسپروپیران‌ها از طریق واکنش تراکمی بازهای متیلن (یا پیش‌سازهای آن‌ها) با /ورتو هیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک

این روش مشخصه سنتز اسپروپیران‌های ایندولین سری (۴) است. روش تهیه آن عملاً بدون تغییر از زمان مقاله کلاسیک ویزینگر^۱ باقی مانده است [۲۱]؛ یعنی جوشاندن بازهای متیلن هتروسیکل‌های نیتروژن (برای اسپروپیران‌های سری ایندولین - باز فشر ۳) و/ورتو هیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک در حلال‌های مناسب (اغلب در الکل) (طرح ۴-۱).

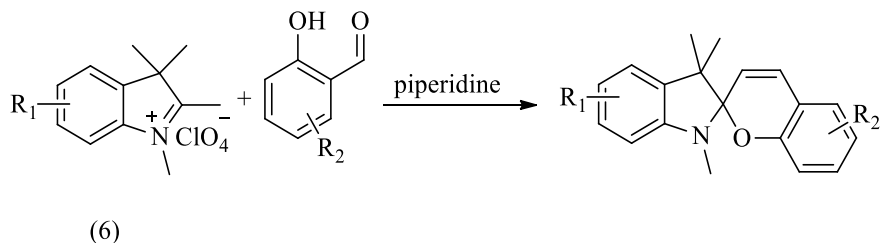


طرح ۴-۰: واکنش تراکمی بازهای متیلن با/ورتو هیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک

در فرم پیشنهادی، این واکنش اغلب منجر به تولید محصولات جانبی از نوع (۵) می‌شود. به منظور

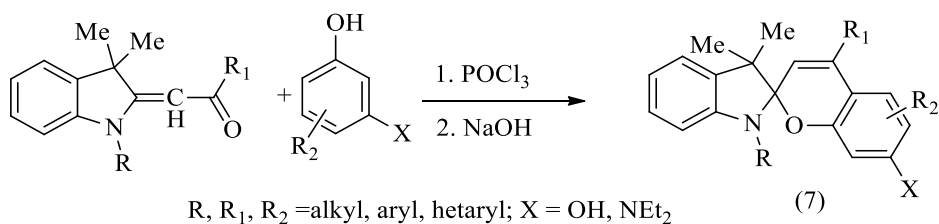
¹ Wizinger

کاهش محصول جانبی توصیه شده است که به جای باز متیلن، از نمک چهارتایی ایندولنیلیم (۶)، همراه با مقدار برابر مولی از یک باز آلی (اغلب پایپریدین) استفاده شود (طرح ۵-۱).



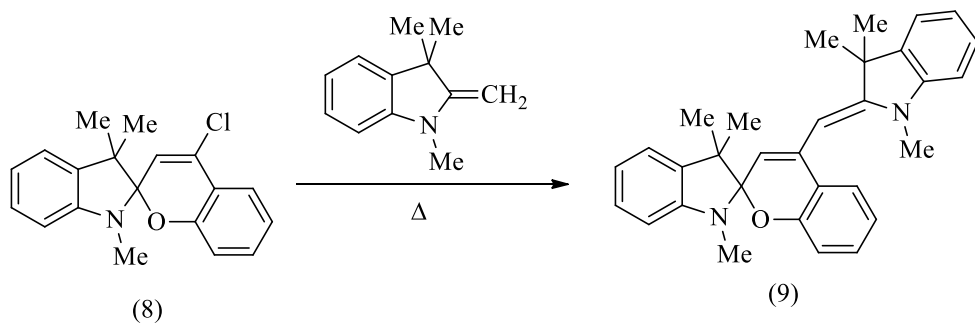
طرح ۵-۰: سنتز اسپروپیران‌ها با استفاده از نمک چهارتایی ایندولنیلیم

تنها اسپروپیران‌هایی از سری ایندولین‌های (۷)، که در موقعیت ۴' استخلاف دارند را می‌توان از واکنش تراکمی بازهای ایندولین یا نمک‌های آن‌ها با/ورتو هیدروکسی آلدهیدها تهیه کرد [۲۲] (طرح ۶-۱).



طرح ۶-۰: سنتز اسپروپیران‌های دارای استخلاف در موقعیت ۴' از واکنش تراکمی بازهای ایندولین یا نمک‌های آن‌ها با /ورتو هیدروکسی آلدهیدها

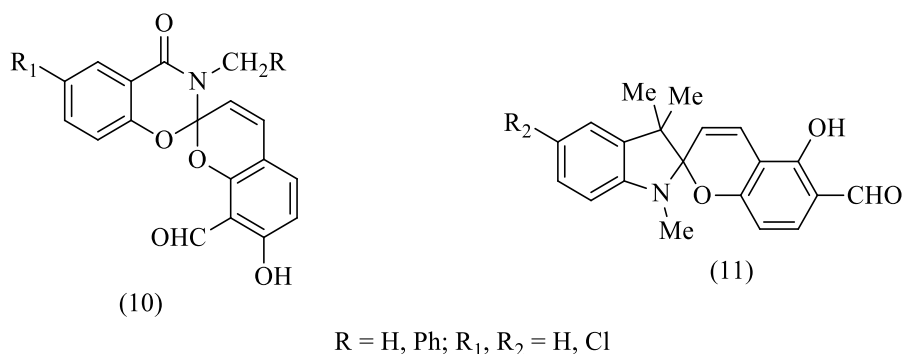
از واکنش ۳-(R-۲-هیدروکسی فناسیلیدن)-۳،۳،۱-تری‌متیل‌ایندولین‌ها با POCl₃ ممکن است ایندولینواسپروپیران‌های (۸) استخلاف شده 4'-Cl تهیه شوند، که حرارت دادن آن‌ها با یک باز فشر، منجر به ساختار (۹) می‌شود که دارای یک گروه ایندولین مضاعف در موقعیت ۴' است [۲۲] (طرح ۷-۱).



طرح ۷-۰: سنتز اسپروپیران‌های دارای یک گروه ایندولین مضاعف در موقعیت ۴'

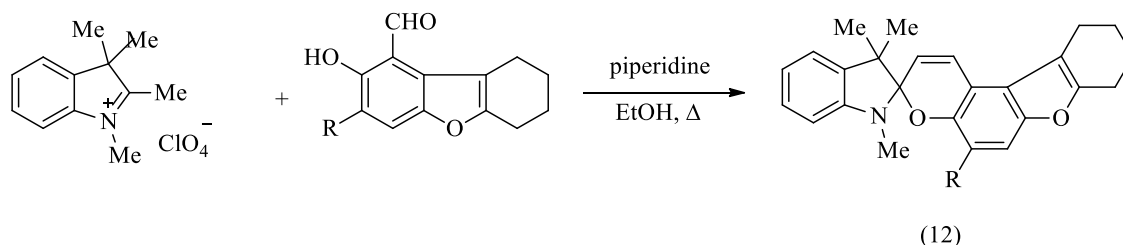
توسعه‌ی روش‌های موثر برای سنتز/ورتو هیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک امکان تهیه‌ی اسپروپیران‌های فوتوکرومیک حاوی استخلاف‌های فرمیل، بنزوئیل، کربوکسیل، هیدروکسی‌متیل، آلکیل، نیترو [۲۳]، و هالوژن [۲۴] را فراهم کرده و موجب تهیه‌ی اسپروپیران‌هایی با خصوصیات کریستال مایع [۲۵]، اسپروپیران‌های فعال نوری حاوی استخلاف تولان [۲۶] و نیز اسپروپیران‌های حاوی یک قطعه‌ی فولرن [۲۷] شده است.

اسپروپیران‌های سری بنزوکسازینون (۱۰) و ایندولین (۱۱) بر پایه‌ی ۴،۲-دی‌هیدروکسی ایزوفتال آلدهید و قطعه‌ی ۲H-کرومن که هسته‌ی بنزو در آن حاوی گروه‌های/ورتو هیدروکسی و فرمیل می‌باشد [۲۲] تهیه شده‌اند (شکل ۲-۱).



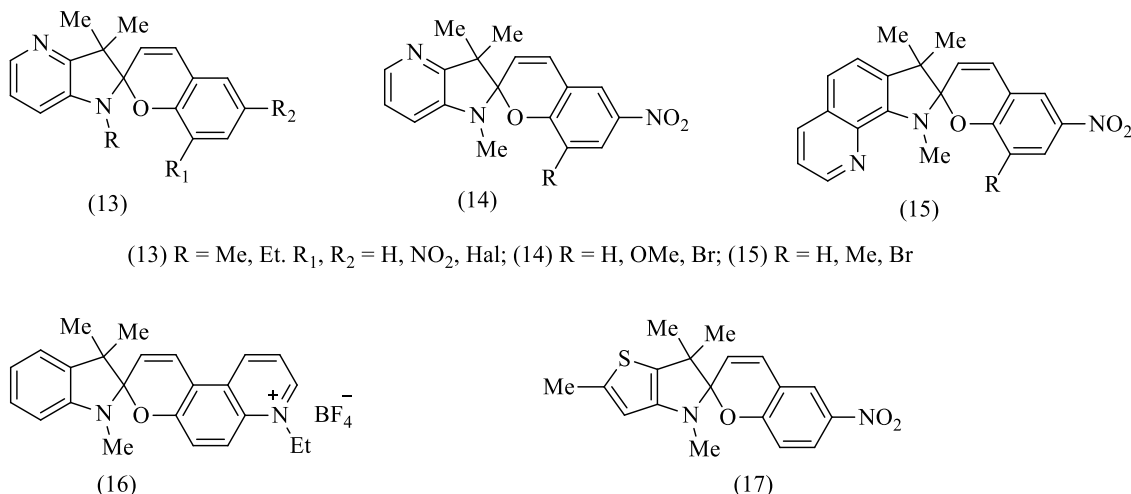
شکل ۲-۰: اسپروپیران‌های سری بنزوکسازینون و ایندولین بر پایه‌ی ۴،۲-دی‌هیدروکسی ایزوفتال آلدهید

ایندولینواسپروکرومن‌های جدید (۱۲) حاوی یک قطعه فوران فشرده در موقعیت ۶' بخش کرومن مولکول سنتز شده‌اند (R = Br [۲۲]، R = H [۲۸]) (طرح ۸-۱).



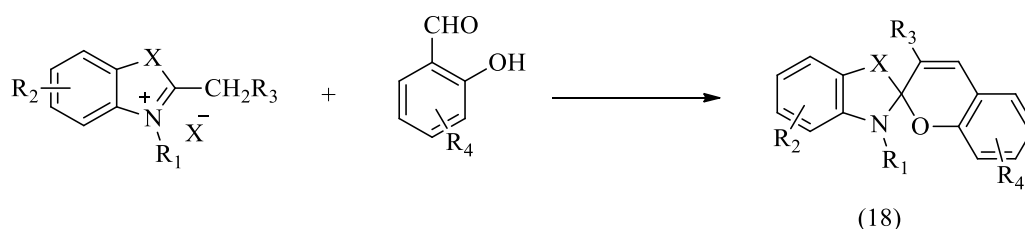
طرح ۸-۰: ایندولینواسپروکرومن‌های جدید حاوی یک قطعه فوران فشرده در موقعیت ۶' بخش کرومن

با استفاده از آنالوگ‌های جدید ۳،۳،۱-استخلاف شده‌ی ۲-متیلین‌ایندولین‌ها می‌توان اسپروپیران‌هایی را با گروه‌های آلکیل، بنزیل، سیکلوهگزیل [۲۹]، گلوکوزید [۳۰] و همچنین استخلاف‌های حاوی اتر تاجی در اتم نیتروژن بدست آورد [۳۰]. اسپروپیران‌های (۱۷-۱۳) [۳۱-۳۳] به روشی مشابه سنتز شده‌اند (شکل ۳-۱).



شکل ۳-۰: اسپروپیران‌هایی با گروه‌های آلکیل، بنزیل، سیکلوهگزیل و استخلاف‌های حاوی اتر تاجی در اتم نیتروژن

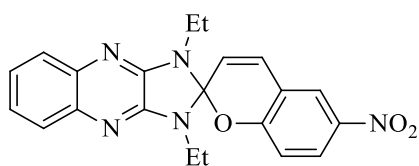
اسپروپیران‌هایی با فرمول عمومی (۱۸) ($X = NR$, $X = Se$, $X = S$, $X = O$) با جوشاندن نمک‌های بنزازولیوم مربوطه با/ورثو هیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک به دست آمده‌اند [۲۲] (طرح ۹-۱).



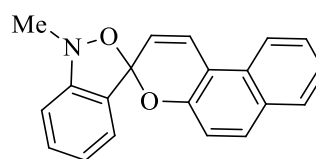
طرح ۹-۰: اسپروپیران‌های دارای هترواتم در بخش ایندولین

اسپروپیران بر اساس ایمیدازو کینوکسالین^۱ (۱۹) و اسپروپیران‌هایی بر پایه‌ی بنزایزوکسازولین (۲۰) گروه بنزازول اسپروپیران را تشکیل می‌دهند [۳۴] (شکل ۴-۱).

¹ Imidazoquinoxaline



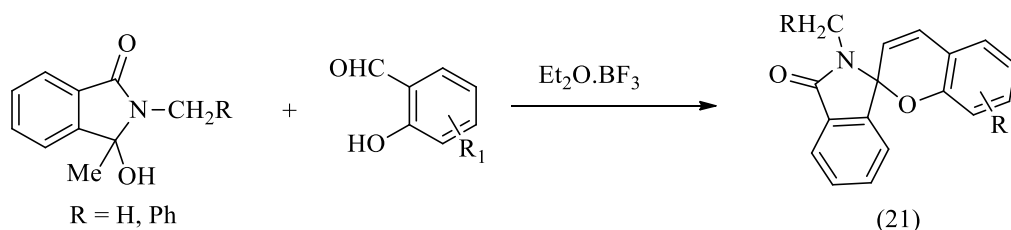
(19)



(20)

شکل ۴-۰: اسپروپیران‌هایی از گروه بنزازول اسپروپیران

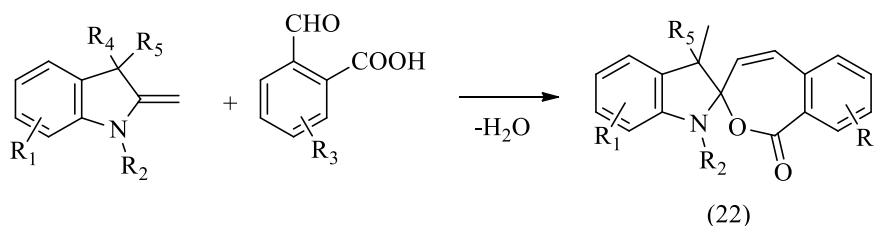
واکنش تراکمی مشتقاتی از سالیسیل آلدهیدها با ۱-هیدروکسی-۱-متیل‌ایزوایندولین-۳-اون (یک پیش ماده‌ی منحصر به فرد بازهای متیلن مربوطه) در دی‌اتیلن‌گلیکول با استفاده از کمپلکس‌های بور به عنوان کاتالیزور یک روش اصلی تک مرحله‌ای برای تولید اسپروپیران‌های ایزوایندولین (۲۱) گزارش شده است [۳۵] (طرح ۱-۱۰).



(21)

طرح ۱۰-۰: تهیه‌ی تک مرحله‌ای ایزوایندولین اسپروپیران‌ها

تلاش برای اصلاح ساختار اسپروپیران‌های ایندولین توسط سنتز ترکیبات حاوی یک حلقه‌ی هفت عضوی به جای حلقه‌ی پیران شش عضوی منجر به اسپرووکسپینون‌های^۱ سری (۲۲) شده است [۳۶] (طرح ۱-۱۱).

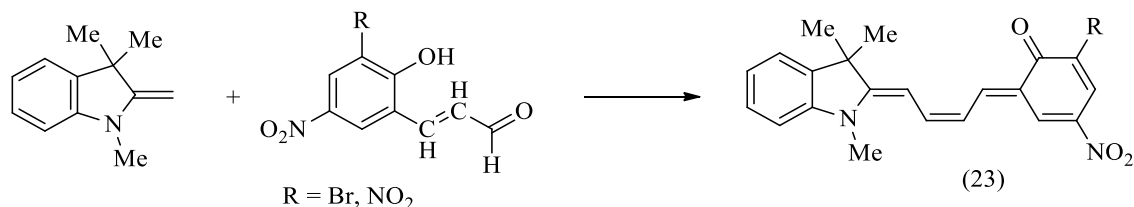


(22)

طرح ۱۱-۰: اسپروپیران‌های هفت عضوی موسوم به اسپرووکسپینون‌ها

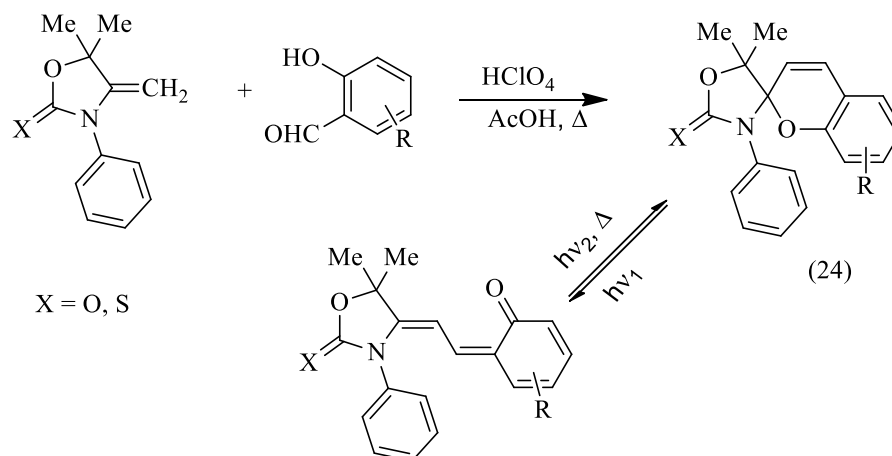
¹ Spirooxepinones

تهیه‌ی ترکیبات حاوی یک حلقه‌ی هشت عضوی در واکنش وینیلوگ‌هایی^۱ از باز فیشر با سالیسیل آلدهیدها یا در واکنش باز فیشر با اورتو هیدروکسی‌سینامالدهیدها^۲ امکان‌پذیر نبوده است [۳۷-۳۹]. در موارد نادر فقط فرم زنجیره‌ی باز اسپروکساسین‌ها^۳ (۲۳) بدست آمده است [۴۰] (طرح ۱-۱۲).



طرح ۰-۱۲: تهیه‌ی فرم زنجیره‌ی باز اسپروکساسین‌ها

با واکنش تراکمی بازهای پایدار متیلن ۵،۵-دی‌متیل-۴-متیلن-۲-اکسو(تیوکسو)-۳-فنیل-۱-اکسازولیدین‌ها با/اورتو هیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک در اسید استیک در حضور مقادیر کاتالیزوری از پرکلریک اسید، اسپروپیران فوتوکرومیک مربوطه (۲۴) با بازده ۶۰-۷۰٪ تهیه شده است [۲۲، ۴۱، ۴۲] (طرح ۱-۱۳).



طرح ۰-۱۳: تهیه‌ی اسپروپیران فوتوکرومیک (۲۴) در حضور مقادیر کاتالیزوری از پرکلریک اسید

¹ Vinylogous

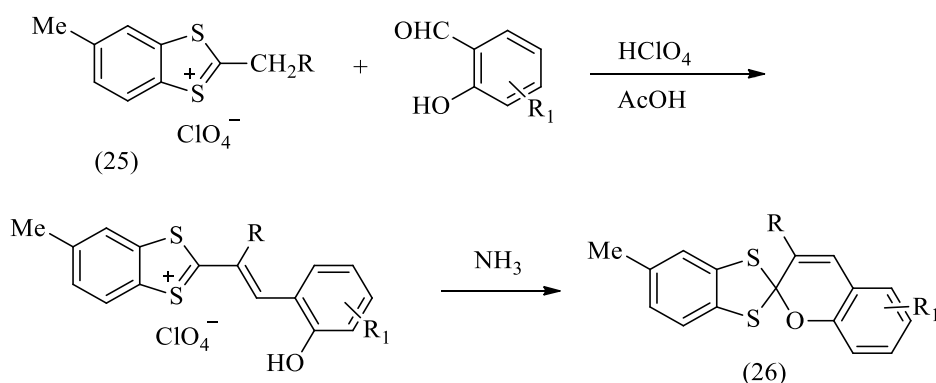
² o-hydroxy cinnamaldehydes

³ Spirooxacins

۲-۱-۲-۱- تهیه‌ی اسپروپیران‌ها با تراکم/ورتو هیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک با نمک کاتیون‌های هتروسیکلی دارای گروه‌های متیلن فعال، جداسازی نمک‌های استیریل^۱ و حذف عناصر اسید

روش استاندارد در این مورد، تراکم/ورتو هیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک با نمک کاتیون‌های هتروسیکلی و به دنبال آن حذف عناصر اسید از نمک استیریل بدست آمده با بازهای آلی (آمونیاک گازی یا آمین‌ها) است.

اسپروپیران‌هایی از نوع عمومی (۲۶) از تراکم پرکلرات‌های ۵،۲-دی متیل و ۲-اتیل-۵-متیل بنزو-۳،۱-دی تیولیوم (۲۵) با مشتقات/ورتو هیدروکسی بنزوفتالدهیدهای آروماتیک در استیک اسید در دمای ۹۰-۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد با مقدار کاتالیزوری پرکلریک اسید به مدت ۵-۱۰ دقیقه حرارت داده شده‌اند. با حذف عناصر پرکلریک اسید، اسپروپیران‌های (۲۶) تهیه شده‌اند [۲۲] (طرح ۱-۱۴).

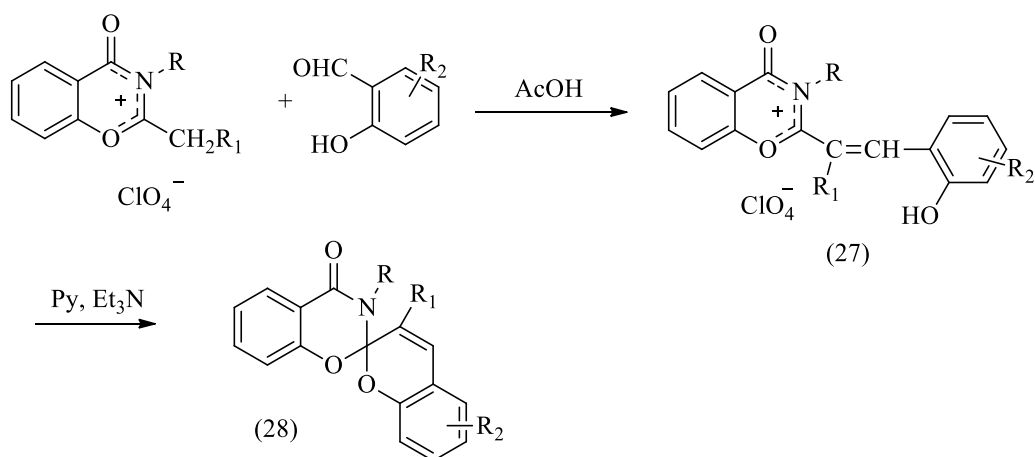


طرح ۱۴-۰: سنتز اسپروپیران از تراکم پرکلرات‌های ۵،۲-دی متیل و ۲-اتیل-۵-متیل بنزو-۳،۱-دی تیولیوم با مشتقات /ورتو هیدروکسی بنزوفتالدهیدهای آروماتیک

یک تیم تحقیقاتی، یک روش دو مرحله‌ای برای سنتز اسپروپیران‌های سری بنزوکسازینون^۲ ارائه کرده‌اند. حذف عناصر پرکلریک اسید از ترکیبات (۲۷) به وسیله‌ی آمین‌های نوع سوم (تری‌اتیل‌آمین یا پیریدین) منجر به اسپروپیران (۲۸) شده است [۴۳] (طرح ۱-۱۵).

¹ Styryl Salt

² Benzoxazinone



طرح ۰-۱۵: سنتز اسپروپیران‌های سری بنزوکسازینون

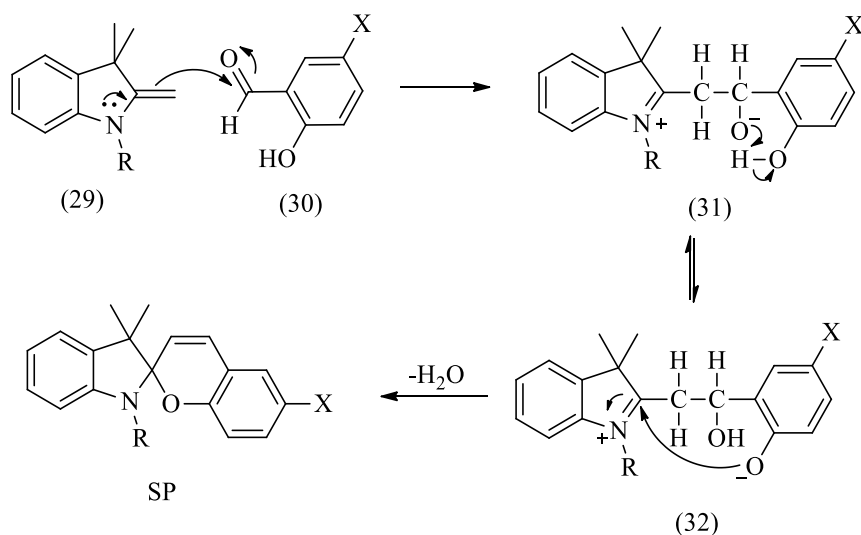
انتخاب آمین‌های نوع سوم برای حذف عناصر پرکلریک اسید به علت واکنش پذیری کاتیون بنزوکسازینونیوم با آمونیاک و آمین‌های نوع اول و نوع دوم عنوان شده است.

۳-۱-۲-۱- محتمل‌ترین مکانیزم برای تهیه بنزواسپروپیران‌ها

محتمل‌ترین مکانیزم (طرح ۱-۱۶) شامل افزایش هسته‌دوستی اتم کربن متیلنی در (۲۹) بر روی کربن

آلدهید (۳۰) و در نتیجه تشکیل واسطه‌ی شش ضلعی است (۳۱) که از طریق یک تبادل پروتون، یک

عامل فنولات ایجاد می‌کند (۳۲).

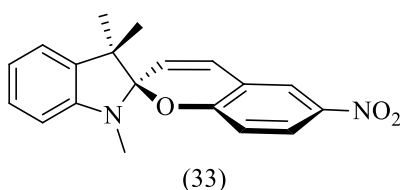


طرح ۰-۱۶: محتمل‌ترین مکانیزم برای تهیه بنزواسپروپیران‌ها

افزودن درون مولکولی گروه فنولات به کربن الکتروفیل و حذف آب منجر به تشکیل SP می‌شود. بخش پیرانی SP معمولاً یک بنزوپیران است زیرا واسطه‌های سنتزی مانند مشتقات سالیسیل آلدهید به راحتی در دسترس هستند. اسپروپیران با حلقه‌ی بنزوپیران را بنزواسپیروپیران (BSP) و فرم MC مربوطه را بنزومروسیانین (BMC) می‌نامند [۲، ۱۴، ۴۴].

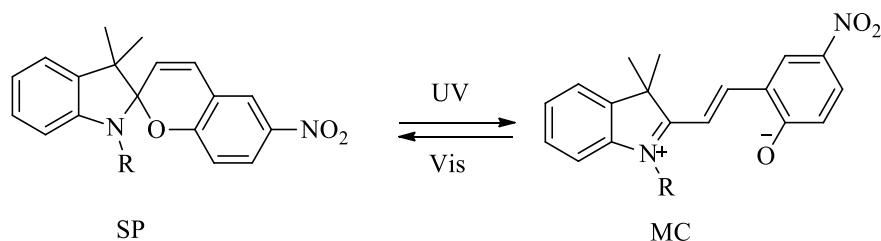
۱-۲-۲- فوتوکرومیسم اسپروپیران

فوتوکرومیسم تبدیل برگشت پذیر یک نوع ماده‌ی شیمیایی بین دو شکل ایزومری ناشی از جذب تابش الکترومغناطیسی است که منجر به تغییر در طیف جذبی می‌شود [۲، ۴۵]. مولکول‌های آلی فوتوکرومیک از زمان کشف خصوصیات فوتوکرومیک آن‌ها توسط فیشر و هیرشبرگ^۱ [۴۶، ۴۷] در سال ۱۹۵۲ برای کاربردهایی نظیر نمایشگرها، فیلترها، لنزها [۴۷]، سنسور و تنظیم فعالیت بیومولکول‌ها [۴۸] مورد مطالعه و تحقیق قرار گرفته‌اند. از نظر ساختاری، اسپروپیران‌ها متشکل از یک حلقه‌ی ۲H-پیران استخلاف‌دار هستند که از طریق یک کربن تتراهدرال به یک حلقه‌ی هتروسیکل دیگر متصل است و دو قسمت هتروسیکلی مولکول (۳۳) به وسیله‌ی این اتم کربن اسپرو به صورت متعامد نگه داشته می‌شود [۱۴].



هنگام تابش پرتو فرابنفش، فرم بدون رنگ، بدون بار، غیرمسطح و بسته‌ی اسپروپیران (SP) به یک ایزومر باز، رنگی و مسطح موسوم به مروسیانین (MC) تبدیل می‌شود. مروسیانین در شرایط تاریکی یا هنگام تابش با نور مرئی به حالت پایدار ترمودینامیکی برمی‌گردد (طرح ۱-۱۷) [۴۹].

¹ Fisher and Hirshberg

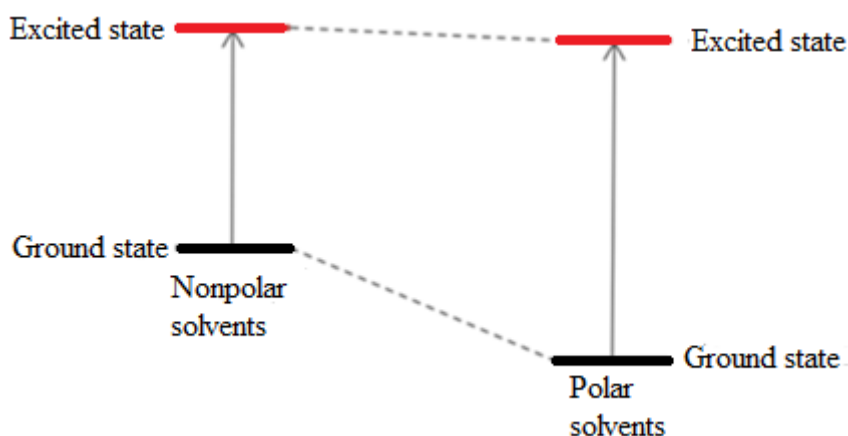


طرح ۰-۱۷: ایزومری شدن اسپروپیران و مروسیانین

تبدیل ساختاری از SP به MC با شکستن حلقه‌ی پیران و به دنبال آن چرخش مولکولی انجام می‌شود [۴]. ۱۰، ۴۵، ۵۰، ۵۱]. با قرار گرفتن در معرض پرتو فرابنفش، پیوند اسپرو C-O بصورت ناهمگن شکسته شده و با تغییر هیبریداسیون کربن از SP^3 به SP^2 ، ساختار مسطح را برای ترکیب فراهم می‌کند و سیستم-های π دو قسمت از مولکول، که قبلاً جدا شده بودند، به طور گسترده‌ای مزدوج می‌شوند. سیستم مزدوج فرم MC به دلیل توانایی جذب فوتون‌های تابش مرئی به شدت رنگی است و منجر به تغییر جذب UV در ناحیه‌ی مرئی می‌شود [۲]. همانطور که قبلاً ذکر شد، ایزومرهای SP و MC به دلیل تفاوت ساختاری، دو طیف جذبی مختلف تولید می‌کنند و همچنین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها از جمله گشتاور دوقطبی و ساختار هندسی، متفاوت است [۱۶، ۴۵، ۵۲]. علاقه‌ی روزافزون به اسپروپیران‌ها در واقع از تفاوت معنادار بین دو ایزومر تولید شده، ثبات مولکولی و برگشت پذیری ایزومری شدن آن‌ها ناشی می‌شود [۱۶، ۵۲]. یکی از ویژگیهای منحصر به فرد فرم MC وجود یک گروه فنولات است که می‌تواند به یون‌های فلزی دو ظرفیتی [۵۰، ۵۳]، H^+ [۱۵، ۵۴]، آمینواسیدها [۵۵، ۵۶] و DNA [۵۷] متصل شود. بنابراین فرم MC دارای خواص جالبی است که به وسیله‌ی ایزومر SP نشان داده نمی‌شود. اتصالات ذکر شده برگشت‌پذیر هستند و با تابش نور سفید یا سبز، فرم MC مجدداً به فرم SP برمی‌گردد. اساساً ترکیبات اسپروپیران نشان دهنده‌ی یک سیستم مولکولی قابل قبول هستند که به محرک‌های خارجی مانند یون ها، نور، پروتون و فلز پاسخ می‌دهند. با مطالعه و دستکاری ویژگی این ترکیبات، کلیدها، سنسورها و گیرنده‌های متنوعی ساخته شده است [۵۶].

۱-۲-۳- سولواتوکرومیسم^۱ بنزواسپیروپیران

سولواتوکرومیسم، توانایی یک ماده‌ی شیمیایی برای تغییر رنگ با تغییرات قطبیت محیط حلال است که به طور معمول شامل تغییر در موقعیت و شدت نوار جذبی UV-Vis مولکول است که در حلال‌های مختلف اندازه‌گیری می‌شود. این تغییر به دلیل فعل و انفعالات بین مولکولی بین ماده‌ی حل شده و حلال است که شکاف انرژی بین حالت پایه و حالت برانگیخته‌ی گونه‌های جذب کننده را تغییر می‌دهد [۲، ۱۰، ۴۴]. فرم بنزومروسیانین (BMC) به شدت قطبی است زیرا فرم یون-دوقطبی آن به شدت به توزیع الکترونیکی حالت پایه کمک می‌کند. بنابراین، BMC توسط حلال‌های قطبی پایدار می‌شود. رنگ BMC در محلول به تفاوت قطبیت بین فرم BMC تحریک شده و حالت پایه‌ی مربوطه بستگی دارد. در حلال‌های قطبی، حالت پایه BMC در مقایسه با حالت برانگیخته‌ی آن پایدارتر می‌شود و منجر به ایجاد شکاف انرژی بالاتر بین دو حالت می‌شود که منجر به تغییر به طول موج‌های کوتاه‌تر (تغییر آبی) باند جذب مربوطه می‌شود. در حلال‌های غیرقطبی، اختلاف انرژی بین حالت پایه و حالت‌های برانگیخته بسیار کمتر است، و در نتیجه نوار جذبی مربوطه به سمت طول موج‌های بلندتر (تغییر قرمز) تغییر می‌کند (شکل ۱-۵) [۲].

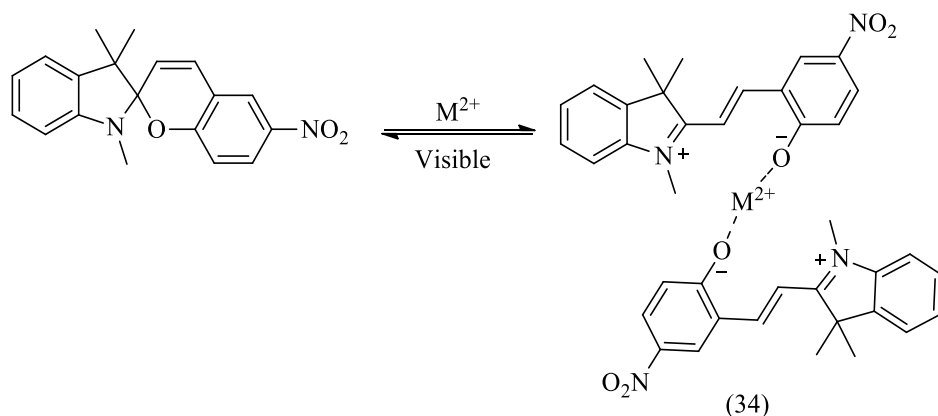


شکل ۵-۰: نمایش شماتیک تفاوت انرژی بین حالت پایه و حالت برانگیخته‌ی فرم BMC در حلال‌های قطبی و غیرقطبی

¹ Solvatochromism

۱-۲-۴- کمپلکس یون فلزی بنزواسپیروپیران

فرم باز BMC در مقایسه با ایزومر بنزواسپیروپیران (BSP)، دارای ویژگی‌های اتصال یونی است. اکسیژن فنولات با بار منفی در ایزومر BMC می‌تواند به کاتیون‌های فلزی از جمله Cu^{2+} و Co^{2+} متصل شود. این روند برگشت‌پذیر است و می‌تواند به صورت نوری کنترل شود. از آنجا که اتصال از طریق محل فنولات رخ می‌دهد، دو واحد از ایزومر BMC برای کمپلکس با کاتیون‌های دو ظرفیتی مورد نیاز است (طرح ۱-۱۸). تشکیل کمپلکس منجر به تغییر در طیف جذبی می‌شود که مربوط به تغییر رنگ محلول است [۱۶، ۵۱، ۵۲].



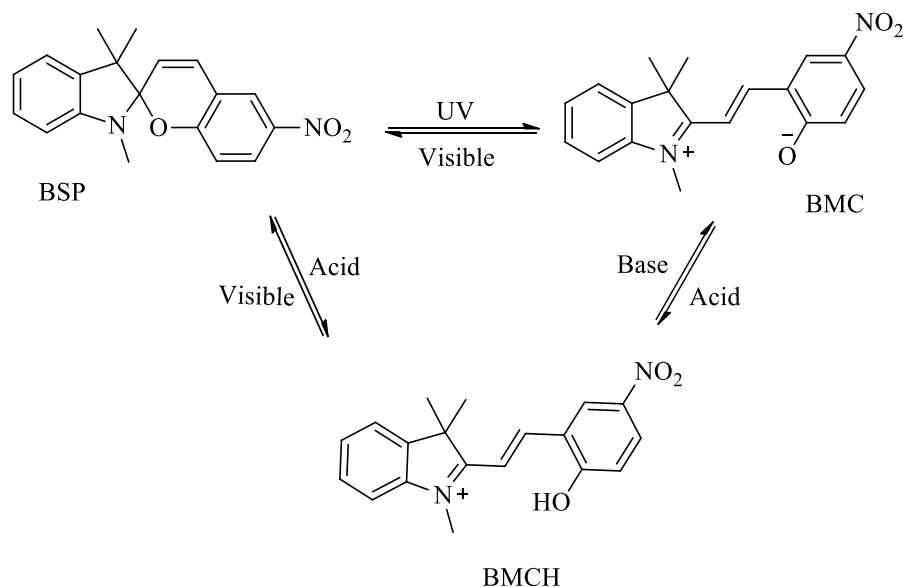
طرح ۱۸-۰: کمپلکس یون فلزی بنزواسپیروپیران

۱-۲-۵- اسیدوکرومیسم^۱ بنزواسپیروپیران

آنیون فنولات ایزومر بنزومروسیانین (BMC) علاوه بر فعل و انفعالات با یون فلزی، می‌تواند با پروتون‌ها هم اتصال برقرار کند. پروتونه شدن بنزومروسیانین با تغییر در طیف جذب قابل تشخیص است: بنزومروسیانین پروتونه شده (BMCH) معمولاً دارای جذب در محدوده‌ی ۴۰۰-۴۵۰ نانومتر می‌باشد؛ در حالی که ایزومر بنزومروسیانین حدود ۵۰۰-۶۰۰ نانومتر جذب می‌دهد که این روند با تغییر رنگ همراه است. وقتی بنزومروسیانین به پروتون متصل می‌شود، محلول زرد می‌شود [۱۱، ۱۵، ۵۴، ۵۸]. افزودن باز

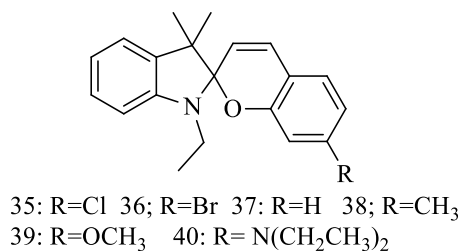
¹ Acidochromism

به محلول زرد رنگ بنزومروسیانین پروتونه شده (BMCH) منجر به تشکیل ایزومر بنزومروسیانین (BMC) می‌شود [۵۹، ۱۱] (طرح ۱-۱۹).

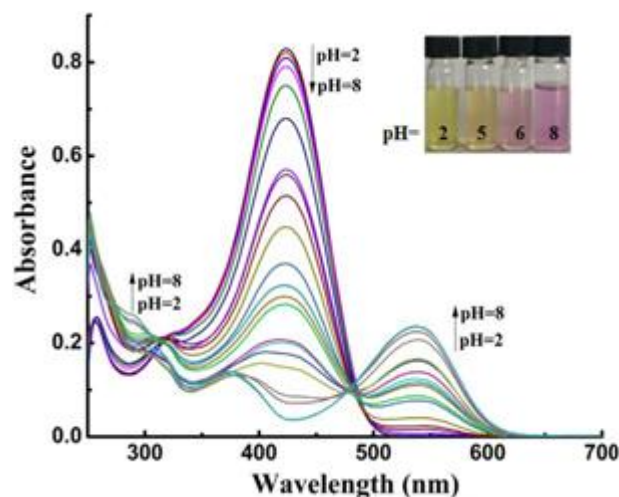


طرح ۰-۱۹: اسیدوکرومیسم بنزواسپیروپیران

به عنوان مثال در سال ۲۰۱۸ [۶۰] تعدادی از مشتقات اسپروپیران که در موقعیت ۷ کرومن خود دارای استخلافات گوناگونی هستند سنتز شده (۳۵-۴۰) و طیف فرابنفش و فلورسانس آن‌ها در pH های گوناگون مورد مطالعه قرار گرفته است.



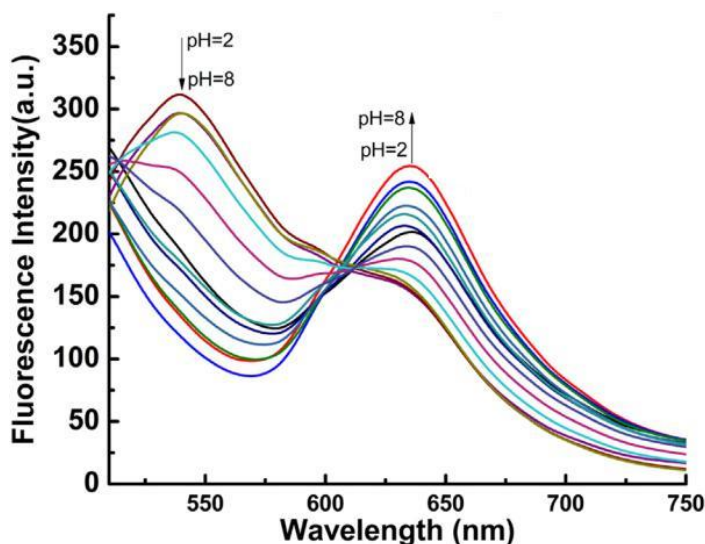
نتایج جذب UV-Vis نشان داده است که: (۱) شش ترکیب پاسخ مشابهی به pH داده‌اند. با کاهش pH محلول، شدت جذب MC در ۵۲۰-۵۵۰ نانومتر کاهش می‌یابد و نوار جدید MCH در ۴۱۰-۴۵۰ نانومتر مشاهده می‌شود. شکل ۱-۶ طیف جذب پرتو فرابنفش ترکیب (۲۸) را تحت pH متفاوت نشان می‌دهد. این مشتق دو نوار جذبی حدود ۳۰۰ و ۵۳۰ نانومتر در pH = ۸/۰ را نشان می‌دهد.



شکل ۶-۰: تغییر جذب برگشت‌پذیر مشتق اسپروپیران (۲۸) (دارای استخلاف Cl) با تغییرات pH

با کاهش pH محلول، شدت نوارهای جذبی در ۳۰۰ و ۵۳۰ نانومتر کاهش یافته و یک نوار جدید در ۴۲۲ نانومتر افزایش می‌یابد. دو نقطه ایزوبستیک واضح در ۳۲۰ و ۴۸۰ نانومتر مشاهده شده است. در pH حدود ۲ نوارهای جذبی در ۵۳۰ و ۳۰۰ نانومتر ناپدید شده و فقط یک نوار جذب شدید در ۴۲۲ نانومتر مشاهده شده است. این تغییر جذب که منتج به تغییر رنگ محلول می‌شود با تغییر pH از ۸ به ۲ و دوباره به ۸ برگشت‌پذیر می‌باشد و این ترکیب یک واکنش بسیار برگشت‌پذیر به pH از خود نشان می‌دهد.

طیف‌های فلورسانس ترکیب (۳۵) (شکل ۷-۱) که در ۴۸۰ نانومتر در pHهای مختلف از ۲ تا ۸ تحریک

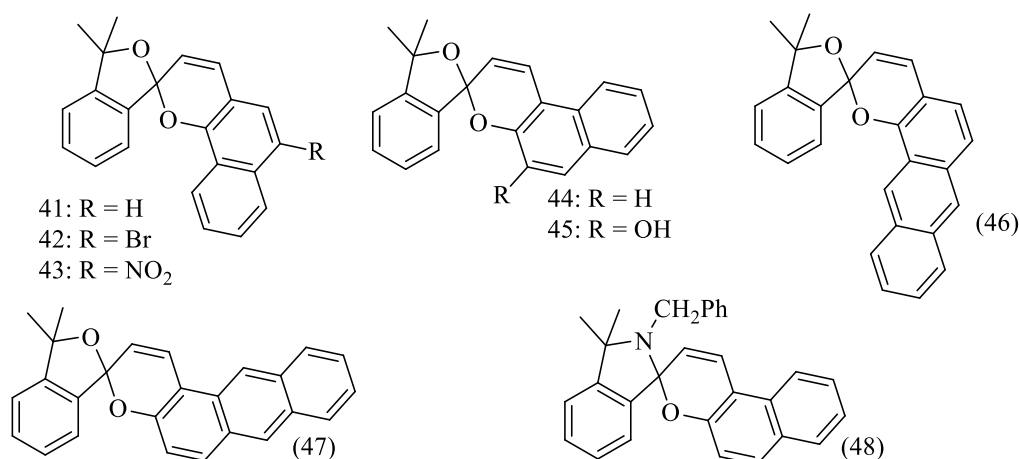


شکل ۷-۰: طیف انتشار فلورسانس ترکیب ۳۵ در مقادیر مختلف pH

شده است در $\text{pH} = 2$ پیک جذبی در 540 نانومتر را نشان می‌دهد. با افزایش pH ، شدت فلورسانس آن در 540 نانومتر کاهش یافته و یک نوار نشر جدید در 635 نانومتر ظاهر می‌شود.

۱-۲-۶- ترموکرومیسم^۱ اسپروپیران‌ها

انواع ترکیبات آلی هنگام گرم شدن تغییر رنگ داده و با خنک شدن به رنگ اصلی برمی‌گردند. این وابستگی برگشت‌پذیر رنگ به دما به عنوان ترموکرومیسم شناخته می‌شود. تغییر رنگ ترموکرومیک کاملاً محسوس، غالباً چشمگیر و در یک فاصله دمایی کوچک یا تیز اتفاق می‌افتد. ترموکرومیسم اسپروپیران‌ها که در سال ۱۹۲۶ کشف شد، به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. تقریباً هر ترکیب شناخته شده‌ای از این گروه، به هنگام ذوب شدن به شدت رنگی (به طور کلی قرمز، بنفش یا آبی) می‌شود. مکانیسم ترموکرومیک در این ترکیبات شامل یک تعادل حساس به حرارت بین فرم بی‌رنگ اسپروهتروسیکلی (SP) و ساختار شبه‌مسطح باز، مانند مروسیانین (MC) است که در اثر شکستن پیوند C-O به دست می‌آید. در طی دهه‌ی گذشته، اسپروپیران‌های ترموکرومیک جدیدی ساخته و توصیف شده است. به عنوان مثال، اسپروپیران‌های سری (۴۱-۴۸) (شکل ۸-۱)، که دارای خواص فوتوکرومیک و ترموکرومیک هستند،

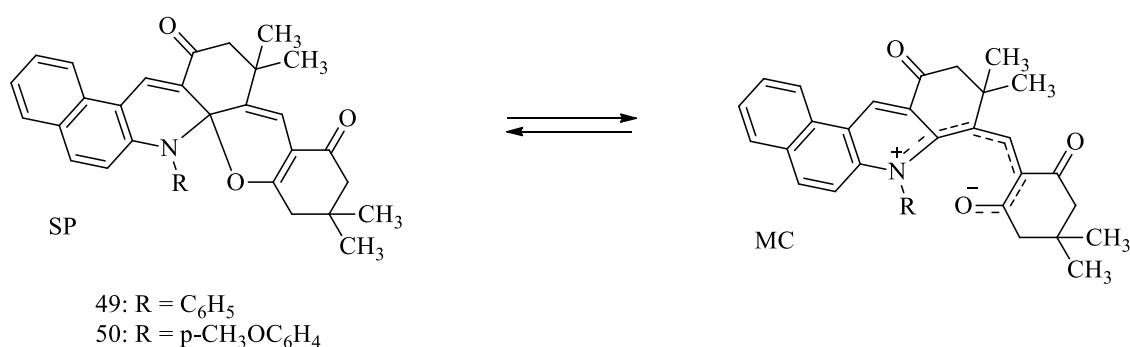


شکل ۸-۰: اسپروپیران‌های سری (۴۱-۴۸) ساخته‌شده توسط مینکین و همکارانش

¹ Thermochromism

توسط مینکین^۱ و همکارانش ساخته شده‌اند [۶۱].

اسپیروپیران‌های پل‌دار (یا کرومنوآکریدین‌ها) مانند (۴۹) و (۵۰) در فرم SP بی‌رنگ هستند [۶۱]. گرم کردن محلول‌های این ترکیبات از ۴۰ تا ۸۰ درجه‌ی سانتیگراد منجر به رنگی‌شدن برگشت‌پذیر (آبی) می‌شود. مکانیسم پیشنهاد شده شامل باز شدن حلقه‌ی پیران است (طرح ۱-۲۰). بسته به قطبیت حلال، این ترکیبات سلواتوکرومیسم منفی نشان می‌دهند (λ_{max} برای ترکیب ۴۹، ۵۶۵ نانومتر در تولوئن و ۵۸۵ نانومتر در اتانول است).



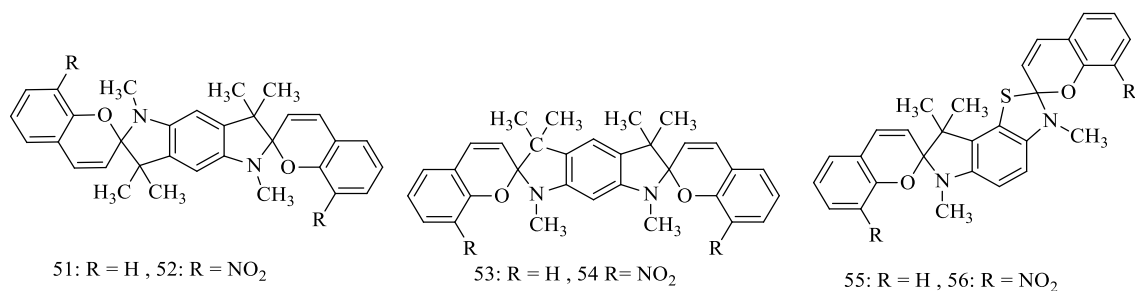
طرح ۲۰-۰: اسپروپیران‌های پل‌دار (یا کرومنوآکریدین‌ها) ۴۹ و ۵۰

از طرف دیگر، در حضور بازهایی مانند تری‌اتیل آمین تعادل کاملاً به سمت فرم MC رنگی جابجا می‌شود. بیس‌اسپیروپیران‌ها^۲ با ساختارهای مختلف نیز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. برای بیس‌اسپیروپیران‌ها که در آن قطعات مروسیانین توسط گروهی از اتم‌ها با پیوندهای اشباع شده از هم جدا می‌شوند، پس از باز شدن حلقه (از نظر حرارتی یا فتوشیمیایی)، طیف جذب بیس مروسیانین^۳ با دو کروموفور بدون برهم‌کنش، شبیه به مشتق مونو است [۶۱]. نتیجه می‌تواند برای بیس‌اسپیروپیران‌هایی مانند (۵۱-۵۶) (شکل ۱-۹) متفاوت باشد که در آن‌ها هنگام باز شدن حرارتی حلقه‌های پیران، سیستم کروموفورهای مزدوج تشکیل می‌شود.

¹ Minkin

² Bis-Spiroyrans

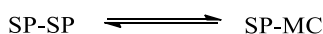
³ Bis-Merocyanine



شکل ۹-۰: بیس‌اسپیروپیران‌هایی با سیستم‌های کروموفور مزدوج به‌هنگام باز شدن حرارتی

ترکیبات (۵۱-۵۶) در تولوئن در ۲۰ درجه‌ی سانتیگراد بی‌رنگ هستند. گرم کردن تا ۶۰ درجه‌ی

سانتیگراد ظاهراً باعث باز شدن فقط یک حلقه‌ی پیران با توجه به تعادل زیر می‌شود:



که در آن SP-SP نشان‌دهنده بیس‌اسپیروپیران با دو حلقه‌ی پیران بسته و SP-MC نشان دهنده بیس‌اسپیروپیران با یک حلقه‌ی پیران باز و یک حلقه‌ی بسته است. در مورد (۵۲) و (۵۴) در ۱-پروپانول، در حدود ۲۰ درجه‌ی سانتیگراد تعادل ایجاد شده است. هنگامی که دما به تدریج از ۲۰ به ۶۰ درجه‌ی سانتیگراد افزایش می‌یابد، تعادل به طور قابل توجهی به سمت راست منتقل می‌شود. در دماهای بالاتر تا ۷۰ درجه‌ی سانتیگراد، رنگ از قرمز به آبی تغییر می‌کند. ظاهراً، کروموفور دوم در بیس‌اسپیروپیران در طی این فرآیند باز می‌شود.

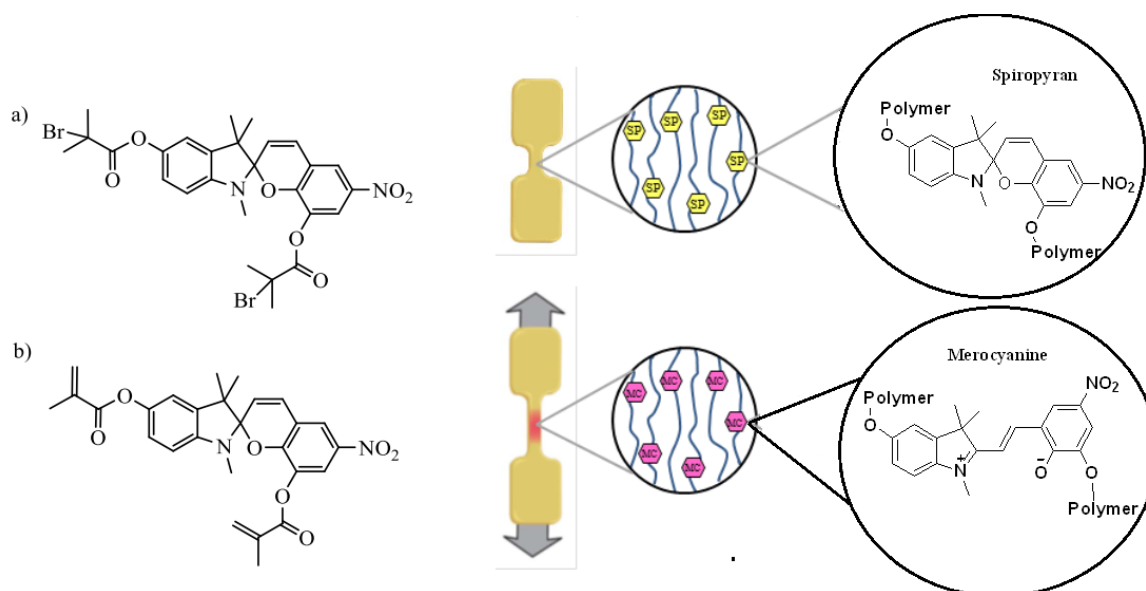


۱-۲-۷- بنزواسپیروپیران و پلیمرها

علاقه به بنزواسپیروپیران‌ها به طور گسترده‌ای مورد بحث قرار گرفته است و ترکیب این مولکول در یک

سیستم مادی، کاربردهای احتمالی را در علوم نانو و فناوری نانو [۶۲]، در زیست پزشکی، تحویل دارو [۵۵] و تصویربرداری تشخیصی [۶۳] گسترش می‌دهد. هنگامی که سیستم‌های پلیمری آمیخته شده با بخش‌های بنزواسپیروپیران در معرض تابش طول موج نور مناسب قرار گیرند، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها مانند ساختار، صورتبندی و حلالیت آن‌ها تغییر می‌کند. این تغییرات مستقیماً از فعل و

انفعالات بین گروه‌های فوتوکرومیک، سیستم پلیمری و محیط آن‌ها ناشی می‌شود. بنابراین با نور می‌توان در داخل یک ماتریس پلیمری، ایزومریزاسیون فوتوکرومیک را تحریک کرد تا خواص مواد را به طور برگشت‌پذیر تغییر دهد [۴۵، ۴۶]. پلیمرهای حساس به نور دارای اسپروپیران به طور گسترده برای توسعه‌ی مواد هوشمند، دستگاه‌ها و سنسورها به کار گرفته شده‌اند [۴۵، ۵۱، ۴۵]. به عنوان مثال دیویس^۱ و همکارانش [۴۶] پلیمرهای مکانیکی بنزواسپیروپیرانی را تولید کردند (شکل ۱-۱۰) که می‌تواند تنش‌های مکانیکی را قابل مشاهده و ثبت کند. یک نیروی خارجی وارد شده به این مواد مصنوعی، باعث ایزومری شدن بنزواسپیروپیران شده و منجر به رنگ آمیزی شدید پلیمر می‌شود. بنابراین، این سیستم می‌تواند به عنوان یک آشکارساز نیروی مولکولی عمل کند [۴۶، ۴۷].



شکل ۱۰-۱: ایزومری شدن پلیمرهای مکانیکی بنزواسپیروپیران

۱-۳- شیمی کلیک^۲

شیمی کلیک که شیمی پیوند، شیمی پویا، شیمی ترکیبی، یا شیمی ترکیبی با پیوند سریع نیز نامیده

^۱ Davis

^۲ Click Chemistry

می‌شود، واکنشی است که در آن قطعات مولکولی همانند کلیک کردن ماوس به سادگی و به طور موثر به یکدیگر متصل می‌شوند. دو واحد با ساختار کلیک ویژه می‌توانند از طریق واکنش کلیک به یکدیگر متصل شوند، مهم نیست که چه ترکیباتی به یکدیگر متصل می‌شوند، اما فقط ساختارهای کلیک خاص از طریق این واکنش قابل اتصال هستند. این واکنش به دلیل سنتز پیوند کربن-هترواتم (C-X-C) به صورت کارآمد و بسیار انتخابی، سبب ایجاد شیمی ترکیبی جدیدی شده است و می‌تواند مولکول‌های متنوعی را از طریق واکنش‌های آسان ایجاد نماید. این واکنش سبب سهولت انجام و افزایش انجام شیمی سنتزی می‌شود. شیمی کلیک در بسیاری از زمینه‌ها به یکی از جذاب‌ترین و کاربردی‌ترین روش‌های سنتز تبدیل شده است. با پیشرفت علوم و فناوری مدرن، واکنش‌های سنتز شیمیایی متداول نمی‌توانند پاسخگوی نیازهای سریع جهت سنتز ترکیبات هدف زیادی باشند. به منظور غلبه بر این مشکل، «شیمی کلیک» به دلیل سنتز ترکیبات طبیعی و مسیرهای بیوسنتزی معرفی شد [۶۸]. طبیعت می‌تواند از طریق اتصال ترکیبات انتخابی با مولکول‌های زیستی خاص همچون آمینواسیدها و مونوساکاریدها، مولکول‌های بیولوژیکی پیچیده‌ای مثل پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها را سنتز کند. این فرآیند از طریق ویژگی‌های خاص «واحدهای آن» انجام می‌شود و می‌تواند سبب تشکیل پیوند کربن-هترواتم بین گروه‌های عاملی خاص شود، همچنین می‌تواند آمینواسیدها و مونوساکاریدها را به یکدیگر متصل کرده و مولکول‌های بیولوژیکی مختلف را ایجاد نماید.

از اواخر قرن ۲۰، افزایش تقاضا برای داروهای جدید و توسعه غربالگری با ظرفیت بالا سبب شده است تا سنتز سریع تعداد زیادی از مولکول‌های جدید به یک فوریت تبدیل شود [۶۹، ۷۰]. بیشتر مطالعات انجام شده بر روی ایجاد کتابخانه‌های مولکولی [۷۱، ۷۲]، ارائه تنوع مولکولی [۷۳] و پاسخگویی به نیاز ساخت داروهای جدید متمرکز هستند [۷۴]. استفاده از ابزارها و فن‌آوری‌های مدرن مثل روش‌های کایرال و همچنین روش‌های با ظرفیت بالا سبب شده است کیفیت سنتز داروها بهبود یافته و داروهای جدیدی نیز سنتز شوند.

یک ترکیب دارویی مناسب باید از حداقل ۳۰ اتم غیر هیدروژنی تشکیل شده باشد و وزن مولکولی آن

نیز کمتر از ۵۰۰ دالتون نباشد [۷۵]. همچنین باید حاوی اتم‌های هیدروژن، کربن، اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، فسفر، کلر و برم باشد و در دمای اتاق مقاومت بالایی نسبت به اکسیژن و آب داشته باشد [۷۶]. گویدا^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۶ به کمک شبیه‌سازی رایانه‌ای دریافتند که تقریباً ۱۰۶۳ ماده وجود دارد که این معیارها را دارا می‌باشد، که این تعداد برابر با یک میلیونیم کل اتم‌های موجود در خورشید است [۷۷]. اما تنها ۱۰۶-۱۰۷ ترکیب با این معیارها سنتز شده است، که نشان می‌دهد کارایی کم و محدودیت روش‌های سنتز فعلی مانع از ایجاد ترکیبات بیشتر شده است. بنابراین استفاده از واکنش مطمئن، با بازده بالا و بسیار انتخابی کلیک که یک سنتز مدولار است، می‌تواند انقلابی در سنتز دارو ایجاد کرده و همچنین منجر به تولید مواد جدید دیگر شود [۷۸].

در مدت ۱۵۰ سال تاریخ شیمی مدرن، روش‌های سنتزی مختلفی جهت اتصال قطعات مولکولی به یکدیگر ایجاد شده است. بسیاری از این روش‌ها، مانند «شیمی ترکیبی» که در دهه ۱۹۹۰ اختراع شده است، بسیار حساس هستند و به دستکاری دقیق مواد واکنش‌دهنده بسیار فعال در شرایط بسیار محدود نیاز دارند. اما روش شیمی ترکیبی بیشتر از روش شیمی سنتزی قدیمی، به واکنش بین مونومرها متکی است که این امر سبب محدودیت استفاده از آن در سنتز ترکیبات دارای ساختارهای متنوع می‌شود.

مایکل و همکارانش در سال ۱۸۹۳ [۷۹] واکنش حلقه‌زایی آزید-استیلن را در شرایط غیر کاتالیزوری برای اولین بار گزارش کردند. هویزگن^۲ و همکارانش در اواسط قرن ۲۰ [۸۰] یک واکنش جدید را معرفی کردند که شامل واکنش حلقه‌زایی ۳،۱-دو قطبی و بررسی کامل مکانیسم و کاربردهای سنتزی آن بود. اما این واکنش در شرایط غیر کاتالیزوری به دمای زیاد (۸۰-۱۲۰ درجه سانتیگراد) و زمان طولانی (۱۲-۲۴ ساعت) نیاز دارد. در سال ۲۰۰۱، ملدال^۳ و همکارانش در کشور دانمارک [۸۱] و شارپلس^۴ و همکارانش در

¹ Guida

² Huisgen

³ Meldal

⁴ Sharpless

انستیتوی تحقیقاتی Scripps در آمریکا به طور جداگانه توانستند واکنش حلقه‌زایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس را کشف کنند که این واکنش در مدت زمان ۸ ساعت در دمای اتاق کامل می‌شد. این واکنش به سادگی انجام می‌شود و می‌تواند محصولات مورد نظر را با سرعت بالا و بازده زیاد و محصولات جانبی کم یا بدون محصول جانبی تولید نماید. این واکنش می‌تواند در شرایط مختلف، حتی در حلال آب، بدون تأثیر بر گروه‌های عاملی همسایه انجام گردد. محققان این واکنش را در شرایط بهینه به نام «شیمی کلیک» نام‌گذاری کردند که می‌تواند واحدهای کوچک را به سرعت به یکدیگر متصل کرده و ترکیبات مختلفی را ایجاد کند. هدف اصلی این واکنش سنتز ترکیبات دارای هترواتم از طریق مجموعه‌ای از واکنش‌ها است. شیمی کلیک می‌تواند الزامات مربوط به سنتز شیمیایی مبنی بر تنوع مولکولی را برآورده سازد. شارپلس^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۱ موفق به دریافت جایزه نوبل شیمی به خاطر تلاش‌های خود در زمینه «شیمی کلیک» شدند.

شیمی کلیک به دلیل سنتز پیوند کربن-هترواتم (C-X-C) به صورت کارآمد و بسیار انتخابی، سبب ایجاد شیمی ترکیبی جدیدی شده است و می‌تواند مولکول‌های متنوعی را از طریق واکنش‌های آسان ایجاد نماید [۸۲، ۸۳]. این واکنش سبب سهولت انجام و افزایش انجام شیمی سنتزی می‌شود. شیمی کلیک در بسیاری از زمینه‌ها همچون تولید دارو و سنتز مواد و پلیمرهای بیولوژیکی، به یکی از جذاب‌ترین و کاربردی‌ترین روش‌های سنتز تبدیل شده است.

۱-۳-۱- ویژگی‌های واکنش شیمیایی کلیک

«شیمی کلیک» بیشتر یک مفهوم جدید در سنتز شیمیایی است تا یک فناوری جدید در سنتز شیمیایی، که توانسته است راه‌های جدیدی را برای ایجاد مسیرهای سنتز شیمیایی برای شیمیدانان ایجاد نماید. واکنش کلیک یک روش کاربردی و قدرتمند در سنتز تعداد زیادی از محصولات جدید با هزینه‌ی کم است

¹ Sharpless

که از طریق استفاده از مواد اولیه در دسترس و واکنش‌های شیمیایی سریع، انتخابی و قابل اعتماد سبب اتصال کربن و هترواتم‌ها (C-X-C) می‌شود. از جمله ویژگی‌های مشترک واکنش‌های شیمیایی کلیک می‌توان به موارد زیر اشاره نمود [۸۴-۸۹]:

۱) واکنش‌های کلیک از مواد اولیه‌ی در دسترس استفاده می‌کنند. متداول‌ترین مواد واکنش‌دهنده مورد استفاده در واکنش کلیک، الفین‌ها و آلکین‌ها هستند که از کراکینگ نفت ایجاد می‌شوند. می‌توان از پیوندهای کربن-کربن چندگانه موجود در این ترکیبات به عنوان اجزای فعال در واکنش کلیک استفاده نمود.

۲) در بیشتر واکنش‌های کلیک، پیوندهای کربن-هترواتم (معمولاً نیتروژن، اکسیژن، گوگرد) تشکیل می‌شود که با تشکیل پیوند کربن-کربن متداول در سال‌های اخیر متفاوت است.

۳) انجام واکنش‌های کلیک بسیار ساده بوده و در شرایط ملایم انجام می‌شوند و کمتر تحت تأثیر اکسیژن و آب قرار دارند. حتی وجود آب می‌تواند سبب سرعت بخشیدن به آنان شود.

۴) واکنش‌های کلیک بسیار فضاگزین هستند، بازده بالایی دارند، و محصولات جانبی غیر سمی ایجاد می‌کنند.

۵) معمولاً واکنش‌های کلیک گرماده هستند، که این گرما از طریق مواد واکنش‌دهنده دارای انرژی زیاد و محصولات پایدار آن حاصل می‌شود.

۶) به طور کلی، واکنش کلیک یک واکنش اتصالی است که هیچ محصول جانبی در آن تولید نمی‌شود، یا یک واکنش تراکمی است که منجر به تولید آب به عنوان محصول جانبی می‌شود.

۷) واکنش‌های کلیک دارای نیروی محرک ترمودینامیکی بالا ($> 84\text{kJ/mol}$) هستند.

۸) در واکنش‌های کلیک محصولاتی ایجاد می‌شوند که به سادگی از طریق فرآیند تبلور و تقطیر و بدون نیاز به انجام روش جداسازی پیچیده‌ی کروماتوگرافی خالص می‌گردند.

۹) واکنش‌های کلیک دارای بازده بالا و هزینه‌ی کم هستند.

این ویژگی‌های واکنش کلیک نشان می‌دهد که انرژی شیمیایی آن موجب به حداقل رساندن آسیب به محیط زیست می‌شود و همچنین آلودگی محیط زیست را کاهش می‌دهد. این واکنش یک روش مهم در پیاده‌سازی شیمی سبز است. سنتز ترکیبات تکراری یا جدید از طریق واکنش کلیک اثرات مثبتی بر محیط زیست دارد.

۱-۳-۲- انواع واکنش شیمیایی کلیک

تاکنون چهار نوع واکنش کلیک معرفی شده است که می‌توان به واکنش حلقه‌زایی شامل واکنش‌های هتروسیکلی دیلز-آلدر^۱، به ویژه واکنش‌های حلقه‌زایی ۳،۱-دو قطبی^۲؛ واکنش باز شدن هسته دوستی حلقه^۳، به ویژه باز شدن حلقه توسط گروه الکتروفیل در هتروسیکل‌های دارای فشار بالا؛ واکنش تراکم ملایم ترکیبات کربونیل‌دار، آلدهیدی و غیر الکلی؛ و واکنش افزایش به پیوند کربن-کربن چندگانه اشاره نمود.

۱-۳-۲-۱- واکنش حلقه‌زایی

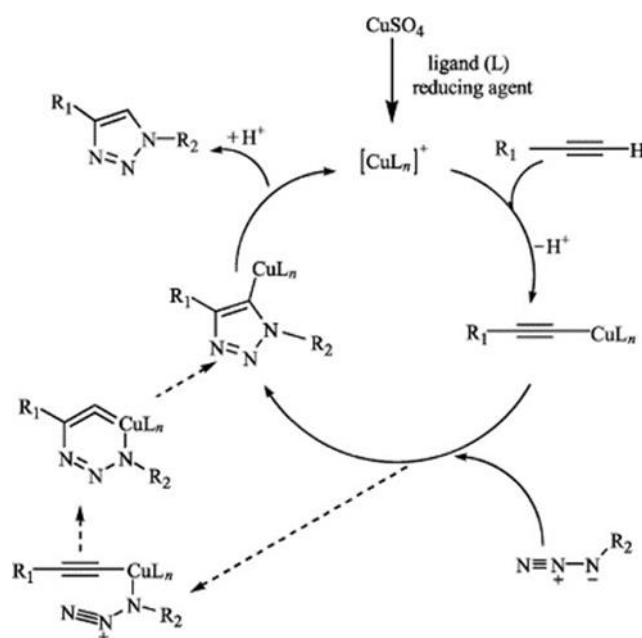
معمولا واکنش حلقه‌زایی مواد واکنش‌دهنده اشباع نشده را به یکدیگر متصل کرده و هتروسیکل‌های مختلف پنج عضوی و شش عضوی را تشکیل می‌دهد که همان ایده‌ی شیمی کلیک است و طیف وسیعی از واکنش‌ها مانند واکنش دیلز-آلدر را پوشش می‌دهد [۹۰-۹۲]. معمولا گروه‌های واکنش‌دهنده در واکنش حلقه‌زایی به صورت غیر قطبی هستند. گروه‌های آزید و آلکینیل را می‌توان به آسانی در ساختار ترکیب مورد نظر وارد نمود. پرکاربردترین واکنش کلیک، واکنش حلقه‌زایی ۳،۱-دو قطبی است زیرا انجام آن آسان بوده و به صورت فضاویژه است و می‌تواند در شرایط ملایم در آب یا حلال‌های آلی و بدون هیچ گونه

¹ Heterocyclic Diels-Alder reactions

² 1, 3-Dipolar Cycloaddition reactions

³ Nucleophilic Ring Opening reaction

تداخلی انجام شود و محصولات جانبی را ایجاد کند که به راحتی قابل جداسازی هستند [۹۳، ۹۴]. در اوایل قرن بیستم، واکنش حلقه‌زایی ترکیبات آزید و استیلن گزارش شد. اما این واکنش سبب تولید مخلوطی از تری‌آزول‌های ۱، ۴- و ۱، ۵-دو استخلافی شد. بعدها واکنش حلقه‌زایی کاتالیز شده Cu(I) پیشنهاد شد [۲۹]، که منجر به افزایش گزینش‌پذیری حلقه‌زایی شد و فقط ۱، ۴-تری‌آزول با بازده حداکثر ۹۱٪ ایجاد شد و زمان واکنش نیز از ۱۸ ساعت به ۸ ساعت تقلیل یافت. امروزه متداول‌ترین کاتالیزورهای Cu(I) مورد استفاده شامل CuI ، $\text{Cu(PPh}_3)_3\text{Br}$ ، CuSO_4 کاهش یافته با سدیم آسکورات، Cu و CuSO_4 کاهش یافته با Cu است [۹۵، ۹۶]. این واکنش به صورت زیر انجام می‌شود (طرح ۱-۲۱).



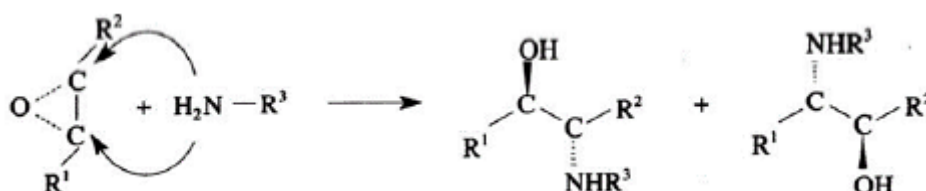
طرح ۰-۲۱: مکانیسم واکنش آزید-آلکین انتهایی کاتالیز شده با مس (I)

۱-۳-۲-۲- واکنش باز شدن هسته دوستی حلقه

معمولا واکنش باز شدن هسته دوستی حلقه شامل باز شدن هسته دوستی حلقه‌های حاوی هترواتم

مانند مشتقات اپوکسی^۱، آزیریدین‌ها^۲، سولفامیدهای حلقوی، سولفات‌های حلقوی، یون‌های آزیریدینیوم^۳، یون‌های سیکلوسولفونیوم و غیره است [۹۷]. در طی واکنش باز شدن حلقه، انرژی ناشی از کشش حلقه آزاد می‌شود. در میان این ترکیبات هتروسیکلی حاوی هترواتم، مشتقات اپوکسی و یون‌های آزیریدینیوم پرکاربردترین مواد در واکنش‌های کلیک هستند [۹۸، ۹۹]. واکنش باز شدن حلقه در این ترکیبات سبب ایجاد محصولات بسیار انتخابی مختلف می‌شود.

ترکیبات اپوکسی حاوی یک حلقه سه عضوی با کشش زیاد هستند که انجام واکنش باز شدن حلقه در آن‌ها بسیار راحت است. در شرایط خاص نوکلئوفیل فقط می‌تواند به یکی از اتم‌های کربن موجود در حلقه در امتداد جهت محوری پیوند CO حمله کند [۱۰۰]. آرایش اوربیتالی به گونه‌ای است که برای واکنش حذفی که با واکنش باز شدن حلقه رقابت می‌کند نامطلوب است، و در نتیجه سبب جلوگیری از تولید محصولات جانبی و افزایش بازده می‌شود. علاوه بر این، اگرچه اپوکسیدها دارای واکنش‌پذیری کمی با آب هستند، اما امکان تشکیل پیوند هیدروژنی با آب و خاصیت قطبی آب برای واکنش باز شدن حلقه‌ی اپوکسیدها با هسته دوست‌های دیگر مناسب است. واکنش باز شدن حلقه‌ی اپوکسیدها بر اثر حمله‌ی آمین را می‌توان در (طرح ۱-۲۲) مشاهده کرد:



طرح ۰-۲۲: واکنش باز شدن حلقه‌ی اپوکسیدها بر اثر حمله‌ی آمین

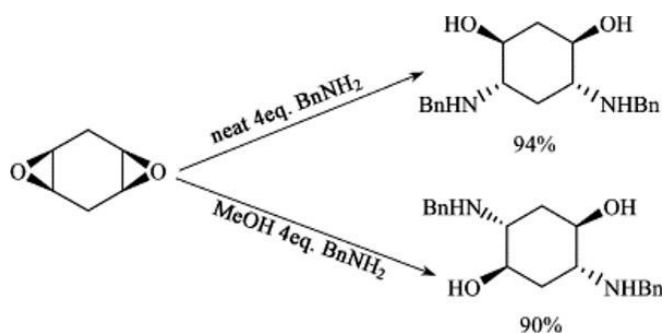
این واکنش را می‌توان در حلال الکل/آب یا شرایط بدون حلال انجام داد. به عنوان مثال، واکنش باز

¹ Epoxy derivatives

² Aziridines

³ Aziridinium ions

شدن حلقه‌ی دی‌اکسیران^۱ با بنزیل‌آمین در حضور متانول پروتیک سبب تولید ۴،۱-دی‌آل با بازده ۹۰ درصد می‌شود، اما انجام این واکنش در شرایط بدون حلال سبب تولید ۳،۱-دی‌آل با بازده ۹۴ درصد می‌شود. این واکنش به صورت زیر انجام می‌شود (طرح ۱-۲۳).



طرح ۰-۲۳: واکنش باز شدن جهت‌گزینی حلقه‌ی دی‌اکسیران با بنزیل‌آمین

۱-۳-۲-۳- واکنش تراکم ترکیبات کربونیلی

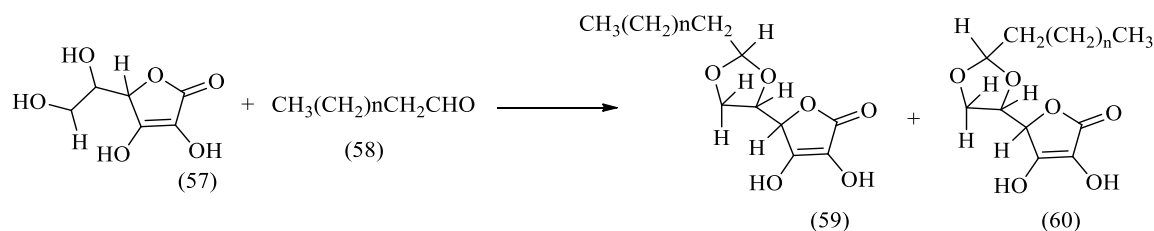
واکنش آلدهیدها یا کتون‌ها با ۳،۱-دی‌آل‌ها جهت تولید ۳،۱-دی‌اکسولان‌ها^۲ [۱۰۱]، واکنش آلدهیدها با هیدرازین‌ها یا هیدروکسیل‌آمین‌ها جهت تولید هیدرازون‌ها یا اکسیم‌ها [۱۰۲]، و واکنش *آلفا-بتا*-کربونیل آلدهیدها و کتون‌ها با استرها جهت تولید ترکیبات هتروسیکلی [۱۰۳]، و غیره از جمله پرکاربردترین واکنش‌های تراکمی در ترکیبات کربونیل‌دار هستند.

به عنوان مثال، استال‌های D-ایزوآسکوربیک اسید حاوی ۳،۱-دی‌اکسولان را می‌توان از طریق واکنش تراکمی آلدهید آلیفاتیک اشباع خطی با D-ایزوآسکوربیک اسید^۳ در حلال N,N-دی‌متیل‌استامید و کاتالیزور پارا-تولوئن سولفونیک اسید و همچنین سیکلوکزان به عنوان عامل حمل‌کننده آب سنتز نمود [۱۰۴] (طرح ۱-۲۴).

¹ Dioxirane

² 1, 3-Dioxolane

³ D-isoascorbic acid



طرح ۰-۲۴: واکنش تراکمی آلدهید آلیفاتیک اشباع خطی با D-ایزوآسکوربیک اسید

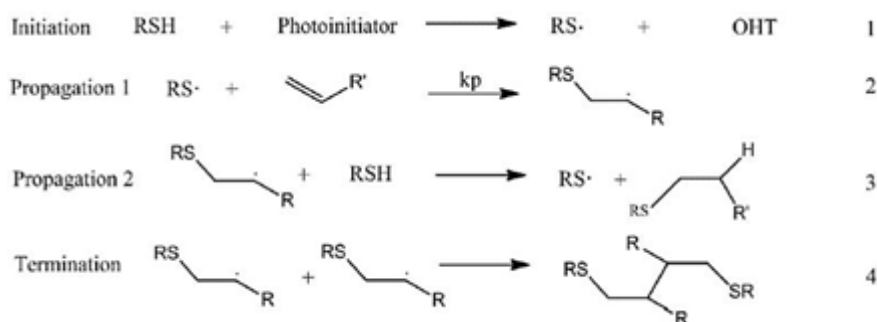
۱-۳-۲-۴- واکنش افزایش به پیوند کربن-کربن چندگانه

واکنش کلیک بین تیول-ان/ این یک واکنش افزایش به پیوند کربن-کربن چندگانه است که پس از واکنش هویزگن کشف شده است. معمولاً این واکنش در حضور پرتو فرابنفش انجام می‌شود تا واکنش کلیک بین پیوندهای اشباع نشده با تیول را با استفاده از یک آغازگر نوری آغاز نماید. این واکنش کاربرد گسترده‌ای دارد [۱۰۵، ۱۰۶]. واکنش کلیک تیول-ان یک واکنش ساده و بدون نیاز به کاتالیزور فلزی است که به عنوان یک ابزار موثر برای بهبود واکنش و اصلاح پلیمر محسوب می‌شود. آلکینیل نیز یک واکنش دهنده‌ی مناسب در واکنش کلیک است، زیرا می‌تواند ساختارهای متنوعی را ایجاد نماید و در شرایط عادی نیز پایدار است [۱۰۷-۱۱۲]. از آنجا که مکانیسم واکنش تیول-ان و تیول-این بسیار مشابه است، در اینجا فقط واکنش کلیک تیول-ان مورد بررسی قرار گرفته است تا به کمک آن واکنش افزایش به پیوند کربن-کربن چندگانه توضیح داده می‌شود. (طرح ۱-۲۵).

واکنش کلیک تیول-ان برای اولین بار در سال ۱۹۰۵ توسط پوزنر^۱ کشف شد [۱۱۳]. بعدها خاراش^۲ و همکارانش در سال ۱۹۳۸ [۱۱۴] مکانیسم این واکنش فتوشیمیایی را بیان کردند که طبق آن تیول فوتون‌ها را جذب می‌کند تا رادیکال‌های آزاد تولید شود. این رادیکال‌های آزاد هیدروژن را از ترکیبات تیولی گرفته و تیول را به رادیکال تاییل تبدیل می‌کند.

¹ Posner

² Kharasch



طرح ۰-۲۵: مکانیسم واکنش کلیک تیول-ان

این رادیکال‌های تیول همان‌گونه که در طرح ۱-۲۵ نشان داده شده است به ترکیب ان حمله می‌کنند. این واکنش در طی سه مرحله انجام می‌شود: شروع به کمک نور، افزایش رادیکال‌های آزاد، و خاتمه رادیکال‌های آزاد. در طی مرحله شروع به کمک نور، پیوندهای دوگانه‌ی غنی از الکترون تحت واکنش افزایشی با رادیکال‌های آزاد قرار می‌گیرند. رادیکال‌های آزاد با مشارکت تیول‌ها واکنش فتوشیمیایی تیول-ان را تکمیل می‌کنند. در انتها نیز رادیکال‌های تیول واکنش داده نشده با یکدیگر ترکیب می‌شوند و واکنش را به اتمام می‌رسانند.

ژاکوبین^۱ در اوایل دهه‌ی ۱۹۹۰ [۱۱۵] انواع واکنش‌های تیول-ان و مکانیسم واکنش آن‌ها را به طور سیستماتیک بررسی کرد و پتانسیل استفاده از واکنش شیمی کلیک تیول-ان را در زمینه چسب‌ها و پوشش‌های قابل سنتز با پرتو UV معرفی نمود. هوایل^۲ و همکارانش در اوایل قرن ۲۱ [۱۱۶] تحقیقات انجام شده در زمینه واکنش فتوشیمیایی تیول-ان در ده سال گذشته را به طور خلاصه بیان کردند و نتیجه گرفتند که اتصال عرضی نوری تیول-ان یک روش مناسب در ساخت پلیمرهایی با ویژگی‌های مکانیکی قابل تنظیم است. هوایل و بومن^۳ [۱۱۷، ۱۱۸] اشاره کردند که رادیکال‌های آزاد ایجاد شده بر اثر شکست نوری ماده آغازگر نوری می‌توانند به عنوان کاتالیزور عمل کنند و واکنش بین مولکول‌های خاص

¹ Jacobine

² Hoyle

³ Bowman

با گروه عاملی خاص را به صورت بسیار انتخاب‌پذیر کاتالیز کنند. واکنش اتصال عرضی نوری تیول-ان ترکیبی از مزایای آغاز یک واکنش به کمک نور و شیمی کلیک است. واکنش کلیک تیول-ان/این و به ویژه ترکیب واکنش کلیک تیول-ان/این با پلیمریزاسیون قابل کنترل، می‌تواند یک روش جدیدی را برای سنتز مواد آلی دارای گروه‌های عاملی مختلف فراهم نماید.

۱-۳-۳- کاربرد واکنش کلیک و سیر تکاملی آن

شیمی کلیک به سرعت در زمینه‌های مختلفی همچون DNA [۱۱۹, ۱۲۰], خود آرایی^۱ [۱۲۱], اصلاح سطح^۲ [۱۲۲, ۱۲۳], شیمی ابرمولکولی^۳ [۱۲۴, ۱۲۵], مولکول‌های دندریتی [۱۲۶, ۱۲۷], پلیمرهای عامل‌دار [۱۲۸, ۱۲۹], شیمی ترکیبی [۱۳۰], پروتگان شناسی^۴ [۱۳۱], کامپوزیت‌های زیستی [۱۳۲], زیست پزشکی [۱۳۳, ۱۳۴] و غیره توسعه یافته و مورد استفاده قرار گرفته است.

مطالعات انجام شده نشان داده است که واکنش کلیک می‌تواند بر محدودیت‌های ناشی از روش سنتز قدیمی غلبه کند و به عنوان یک روش جدید برای سنتز و اصلاح سطح در زمینه‌های مختلف استفاده شود. معمولاً واکنش کلیک در شرایط بسیار ملایم و حتی در دمای اتاق قابل انجام است، که این ویژگی سبب مناسب بودن استفاده از آن در کاربردهای بیولوژیکی مانند اصلاح پروتئین، اصلاح DNA، سنتز بازدارنده پروتئیناز، اتصال نوکلئوتید و غیره می‌شود. واکنش کلیک تأثیر چشمگیری بر فعالیت مولکول‌های زیستی ندارد و حتی می‌تواند سبب افزایش فعالیت آنان شود [۱۳۵, ۱۳۶].

واکنش کلیک به صورت فضاویژه است و بازده بالایی نیز دارد. آب و اکسیژن هیچ مزاحمتی برای انجام آن ندارند. بنابراین شیمی کلیک به عنوان ابزاری مناسب و قدرتمند جهت طراحی و توسعه ترکیبات جدید

¹ Self-Assembly

² Surface Modification

³ Supramolecular Chemistry

⁴ Proteomics

و به ویژه ترکیبات بیولوژیکی جدید مانند شناساگرهای زیستی^۱ [۱۳۷]، حسگرهای زیستی^۲ [۱۳۸]، جداسازی زیستی^۳ [۱۳۹، ۱۴۰]، آزادسازی دارو^۴ [۱۴۱، ۱۴۲] و غیره عمل می‌کنند. اما هنوز ابهاماتی درباره واکنش کلیک وجود دارد که باید در کارهای آینده بررسی شود.

(۱) اگرچه واکنش‌های کلیک و واکنش‌های دیلز-آلدِر زیادی بین استیلن‌ها و آزیدها بر اثر کشش حلقه گزارش شده است، اما بیشتر تحقیقات انجام شده درباره‌ی واکنش کلیک کاتالیز شده با Cu (I) هستند که توسط شارپلس و همکارانش گزارش شده است. کشف واکنش‌های کلیک جدید هنوز هم یکی از مهم‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی است.

(۲) استفاده از کاتالیزور Cu (I) می‌تواند مقداری سمیت سلولی ایجاد نماید و همچنین می‌تواند سبب تجمع ذرات نانو شود که این کار باعث محدود شدن استفاده از این واکنش در داخل بدن و در سطح نانو می‌شود. همچنین، کاتالیزورهای Cu (I) به آسانی اکسید می‌شوند. پس باید اکسیژن موجود در محیط واکنش از واکنش خارج شود. بنابراین ایجاد سیستم‌های کاتالیزوری جدید نیز یکی از مهم‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی است.

(۳) بیشتر تحقیقات انجام شده در زمینه ساخت پلیمرهای عامل‌دار بر روی ترکیب واکنش کلیک و ATRP^۵ متمرکز هستند [۱۴۳، ۱۴۴]. ترکیب واکنش کلیک با NMP^۶ و RAFT^۷ به خصوص با RAFT، به مقدار کمی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴۵]. روش‌های پلیمریزاسیون رادیکال آزاد ATRP، NMP و RATP هر کدام دارای مزایا و معایب خاص خود هستند. روش ATRP

¹ Biodetection

² Biosensors

³ Bioseparation

⁴ Drug Release

⁵ Atom Transfer Radical Polymerization

⁶ Nitroxide-Mediated Radical Polymerization

⁷ Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization

آسان‌ترین روش است و از روش NMP و RAFT برای سنتز پلیمرهای حاوی گروه‌های عاملی مانند کربوکسیل و آمید استفاده می‌شود. بنابراین ترکیب واکنش کلیک با روش‌های پلیمریزاسیون رادیکال‌های آزاد NMP و RAFT می‌تواند منجر به تهیه پلیمرهای جدید شود.

(۴) مواد نانو در بسیاری از زمینه‌ها به عنوان یک علم میان رشته‌ای وجود دارند. اما استفاده از واکنش کلیک جهت اصلاح نانومواد هنوز به انجام مطالعات بیشتر و دقیق‌تری نیاز دارد.

تا به امروز از پتانسیل واکنش کلیک به طور کامل استفاده نشده است. گسترش دامنه کاربرد این واکنش هنوز هم یک چالش بزرگ محسوب می‌شود. هنوز شیمی کلیک محدود به واکنش حلقه‌زایی ۱،۳-دوقطبی آزیدها و ترکیبات آلکین انتهایی است. پس مطالعات آینده باید به کشف واکنش‌های جدیدتر کلیک بپردازند. همچنین در بیشتر واکنش‌های کلیک از Cu (I) به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود که در این حالت باید اکسیژن از سیستم واکنش حذف شود که این کار استفاده از شیمی کلیک را محدود می‌کند.

هنوز کاربرد شیمی کلیک در بسیاری از زمینه‌ها مشخص نیست و مکانیسم برخی از واکنش‌های آن همچنان نامشخص است. به عنوان مثال سرعت انتقال الکترون در ترکیبات دارای حلقه تری‌آزول تشکیل شده از استیلن و دو گروه سیکلوپنتادینیل، کمی بیشتر از ترکیبات حاوی حلقه تری‌آزول تشکیل شده از سیکلوپنتادی‌انیل دارای زنجیره آلکینیل طولانی‌تر است. از نظر تئوری، باید سرعت این انتقال الکترون به دلیل اثر ممانعت فضایی در ترکیب دومی، بسیار بیشتر باشد. بنابراین بررسی عمیق واکنش کلیک از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است.

فصل ۲: بحث و بررسی نتایج

۲-۱- بحث و بررسی نتایج

از نظر ساختاری، اسپروپیران‌ها متشکل از یک حلقه‌ی $2H$ -پیران استخلاف‌دار هستند که از طریق یک کربن تتراهدراال به یک حلقه‌ی هتروسیکل دیگر متصل بوده و دو قسمت هتروسیکلی مولکول توسط این اتم کربن اسپرو به صورت عمود بر هم نگه داشته می‌شود. هنگام تابش پرتو فرابنفش، فرم بدون رنگ، بدون بار، غیر مسطح و بسته‌ی اسپروپیران (SP) به یک ایزومر باز، رنگی و مسطح موسوم به مروسیانین (MC) تبدیل می‌شود. مروسیانین در شرایط تاریکی یا هنگام تابش با نور مرئی به حالت پایدار ترمودینامیکی برمی‌گردد. بنابراین یک اتم کربن وجود دارد که در هر دو حلقه، حلقه‌ی پیران و حلقه‌ی دوم مشترک است. حلقه‌ی دوم معمولاً هتروسیکل است اما موارد استثنایی نیز وجود دارد. وقتی اسپروپیران در حلال‌های قطبی حل شود یا این‌که گرما (ترموکرومیسم^۱) و یا تابش (فوتوکرومیسم^۲) دریافت کند، رنگی می‌شود زیرا ساختار آن تغییر کرده و به شکل مروسیانین^۳ تبدیل می‌شود. همانطور که قبلاً ذکر شد، اتم کربن اسپرو SP دو سیستم جدا شده π متعامد را متصل می‌کند. بنابراین، طیف جذب فرابنفش SP در شکل بسته‌ی آن صرفاً حاصل جمع طیف‌های دو نیمه‌ی مولکول است که فقط در ناحیه‌ی فرابنفش، نوارهای جذب وجود دارد و در ناحیه‌ی مرئی هیچ نواری وجود ندارد [۱۴]. با قرار گرفتن در معرض تابش پرتو فرابنفش، پیوند C-O مربوط به اسپروپیران شکسته شده و منجر به ایجاد یک ساختار مسطح MC می‌شود که اجازه می‌دهد دو سیستم π مولکول مزدوج شده و در نتیجه یک نوار جذبی قوی در ناحیه‌ی مرئی (۶۰۰-۵۰۰ نانومتر) مشاهده شود [۲، ۱۴].

روش‌های استاندارد برای سنتز اسپروپیران‌ها عملاً بدون تغییر باقی مانده است و به دو گروه اصلی تقسیم می‌شود: (۱) واکنش تراکمی بازهای متیلن (یا پیش سازهای آنها) با/ورتو هیدروکسی آلدئیدهای

¹ Thermochromism

² Photochromism

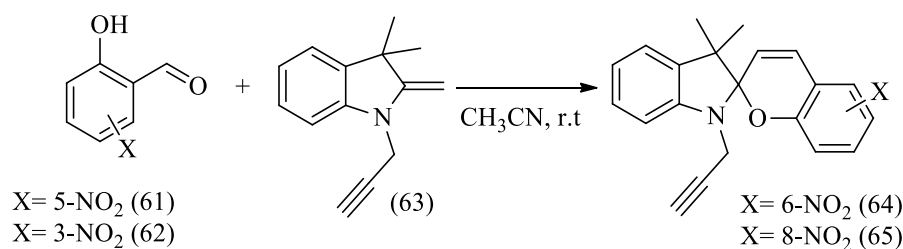
³ Merocyanine

آروماتیک؛ ۲) تراکم *آلفا* هیدروکسی آلدهیدهای آروماتیک با نمکهای کاتیونهای هتروسیکلی حاوی گروههای متیلن فعال.

۲-۲- سنتز مشتقات فوتوکرومیک اسپروپیران دارای آلکین انتهایی و مشتقات دارای

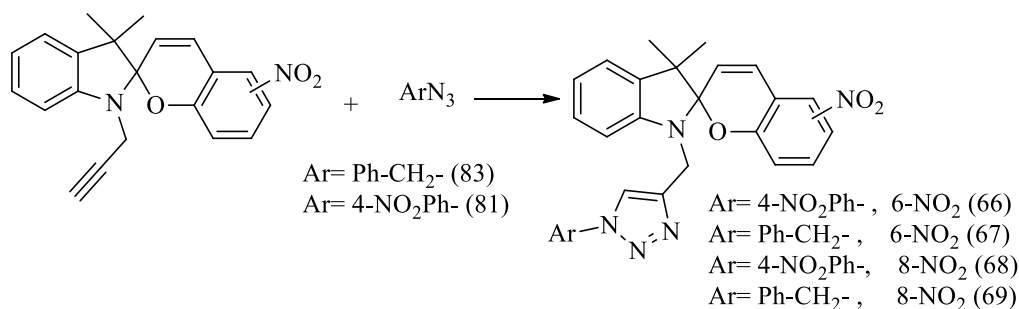
۳،۲،۱-تری آزولهای متصل شده به این سیستمهای فوتوکرومیک

با توجه به طیف وسیعی از ویژگیها و کاربردهای مشتقات اسپروپیران، در این تحقیق مشتقات فوتوکرومیک جدیدی از اسپروپیران دارای آلکین انتهایی سنتز شده و به وسیلهی واکنش کلیک دو جزئی، مشتقات دارای ۳،۲،۱-تری آزول متصل شده به این سیستمهای فوتوکرومیک سنتز گردید. در ابتدا ۱'- (پروپارژیل)-۳،۳'-دی متیل-۶-نیترو اسپرو (۱-۲H-بنزو پیران-۲،۲'-ایندولین) (۶۴) و ۱'- (پروپارژیل)-۳،۳'-دی متیل-۸-نیترو اسپرو (۱-۲H-بنزو پیران-۲،۲'-ایندولین) (۶۵) از واکنش مشتقات سالیسیل آلدهید (۶۱ و ۶۲) و ۳،۳-دی متیل-۲-متیلن-۱-پروپ-۲-اینیل-۳،۲-دی هیدرو-۱H-ایندول (۶۳) در حلال استونیتریل و در دمای اتاق سنتز شد (طرح ۲-۱). برای خالص سازی محصولات، از شستشو با اتانول استفاده شد.



طرح ۲-۱: سنتز مشتقات فوتوکرومیک اسپروپیران دارای آلکین انتهایی

از واکنش این مشتقات فوتوکرومیک اسپروپیران با آزیدهای آروماتیک و آلیفاتیک طی واکنش ۳،۱-دوقطبی در حضور کاتالیزگر مس(I) و سدیم آسکوربات در حلال اتانول و دمای محیط، مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزولهای متصل شده به سیستم فوتوکرومیک اسپروپیران (۶۶-۶۹) سنتز گردید (طرح ۲-۲). برای خالص سازی محصولات، از شستشو با اتانول استفاده شد.

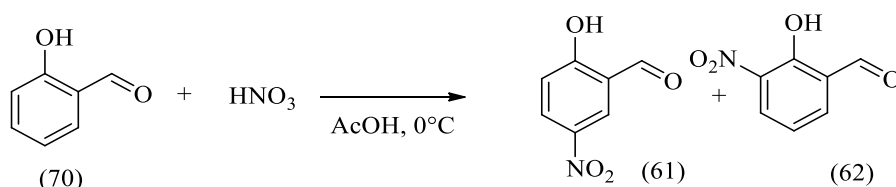


طرح ۲-۲: سنتز مشتقات جدیدی از ۳،۳،۱-تری آزول های متصل شده به سیستم فوتوکرومیک اسپروپیران

۲-۱-۲- سنتز مواد اولیه

از نیترودار کردن سالیسیل آلدهید (۷۰) با نیتریک اسید در حلال استیک اسید گلاسیال، ترکیبات ۵،

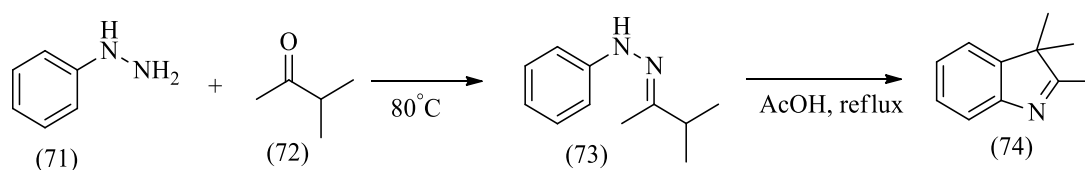
۳-نیتروسالیسیل آلدهید تهیه شد (طرح ۳-۲).



طرح ۳-۲: سنتز ۵، ۳-نیتروسالیسیل آلدهید

۳،۳،۲-تری متیل-۳H-ایندول (۷۴) از تقطیر برگشتی فنیل هیدرازین (۷۱) و ایزوپریل متیل کتون (۷۲)

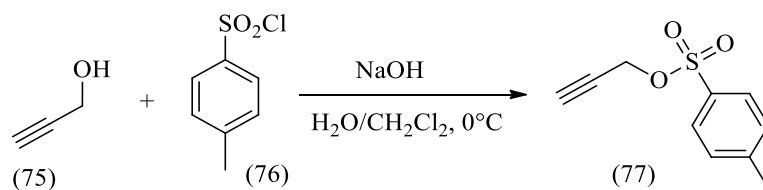
در حلال استیک اسید گلاسیال سنتز شد (طرح ۴-۲). برای خالص سازی محصول از تقطیر استفاده شد.



طرح ۴-۲: سنتز ۳،۳،۲-تری متیل-۳H-ایندول

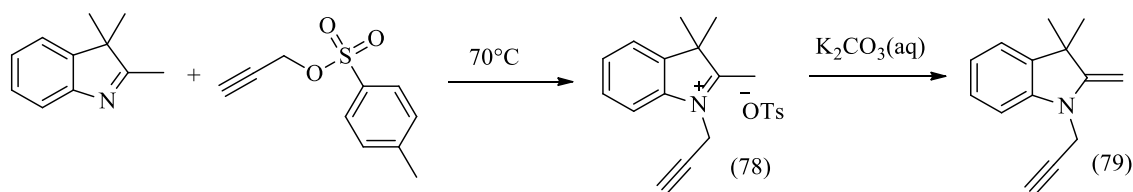
۱-توسیل-۲-پروپین (۷۷) از واکنش ۲-پروپین-۱-ال (۷۵) و پار/تولون سولفونیل کلرید (۷۶) در حضور

سدیم هیدروکسید در مخلوط حلال آب-دی کلرومتان سنتز شد (طرح ۵-۲).



طرح ۲-۵: سنتز ۱-توسیل-۲-پروپین

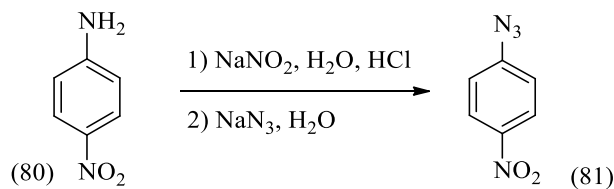
از واکنش ۱-توسیل-۲-پروپین و ۳،۳،۲-تری‌متیل-۳H-ایندول در شرایط بدون حلال در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتیگراد ترکیب روغنی ۳،۳-دی‌متیل-۲-متیلن-۱-پروپ-۲-اینیل-۳،۲-دی‌هیدرو-۱H-ایندول (۷۹) سنتز شد (طرح ۲-۶).



طرح ۲-۶: سنتز ۳،۳-دی‌متیل-۲-متیلن-۱-پروپ-۲-اینیل-۳،۲-دی‌هیدرو-۱H-ایندول

از دی‌آزودار شدن ۴-نیتروآنیلین (۸۰) در حضور سدیم آزید، جامد زرد رنگ ۱-آزیدو-۴-نیتروبنزن

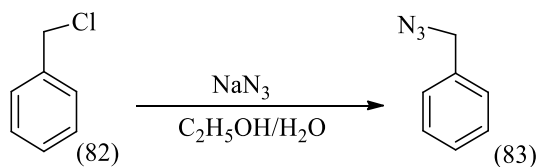
(۸۱) تهیه شد (طرح ۲-۷). محصول در اتانول کریستاله شد.



طرح ۲-۷: سنتز ۱-آزیدو-۴-نیتروبنزن (۸۱)

ماده‌ی روغنی (آزیدومتیل)بنزن (۸۳) از واکنش (کلرومتیل) بنزن (۸۲) با سدیم آزید در مخلوط حلال

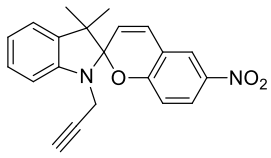
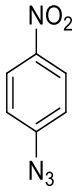
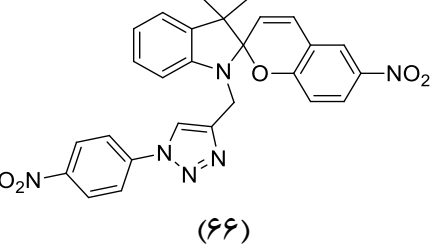
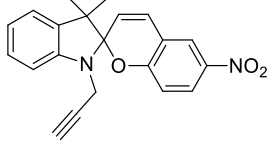
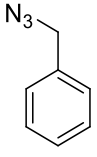
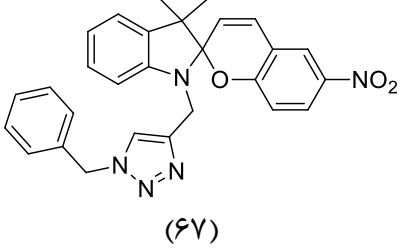
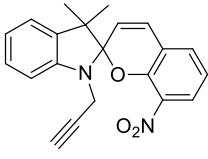
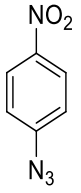
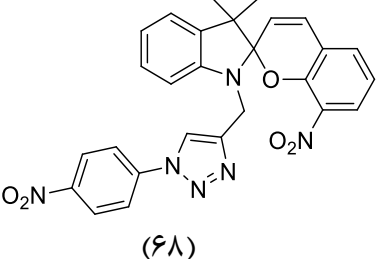
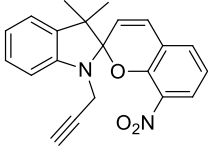
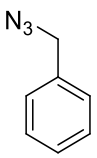
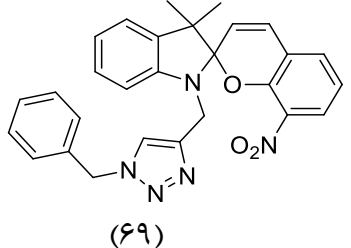
اتانول/آب تهیه شد (طرح ۲-۸).



طرح ۲-۸: سنتز (آزیدومتیل) بنزن (۸۳)

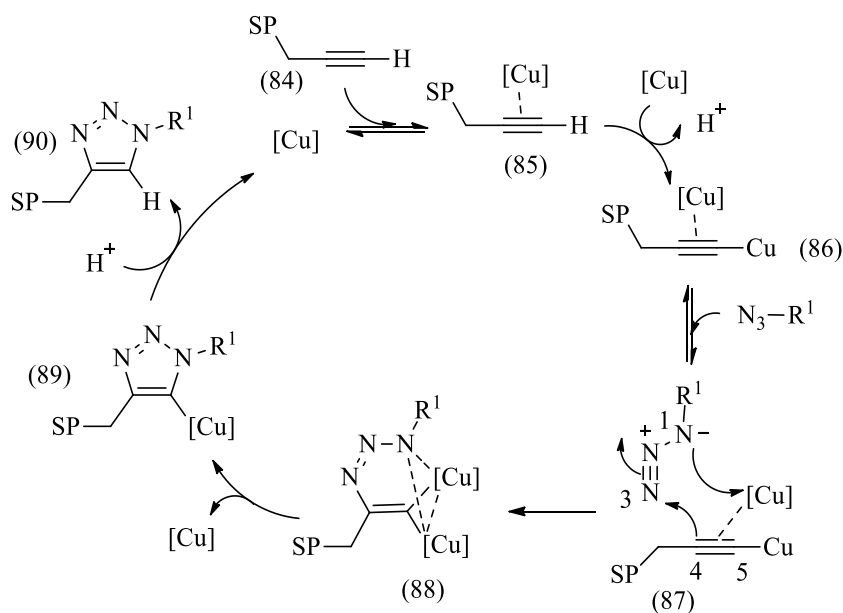
۲-۲-۲- سنتز مشتقات دارای ۳،۲،۱-تری آزول متصل شده به سیستم اسپروپیران
 از واکنش ترکیبات اسپروپیران دارای آلکین انتهایی ۱'-(پروپارژیل)-۳،۳'-دی-متیل-۶-
 نیترو اسپرو (۱-۲H)-بنزو پیران-۲،۲'-ایندولین و ۱'-(پروپارژیل)-۳،۳'-دی-متیل-۸-نیترو اسپرو (۱-۲H)-
 بنزو پیران-۲،۲'-ایندولین با ۱-آزیدو-۴-نیترو بنزن و (آزیدو متیل) بنزن، مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری-
 آزول متصل به سیستم اسپروپیران سنتز گردید که نتایج آن در جدول (۱-۲) گزارش شده است.

جدول ۱-۲: بهره‌ی واکنش و نقطه‌ی ذوب مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول متصل به سیستم اسپروپیران

ردیف	اسپروپیران	آزید	محصول	بهره واکنش (%) نقطه ذوب (°C)
۱			 (۶۶)	۸۹ (۱۳۵-۱۳۷)
۲			 (۶۷)	۸۵ (۱۳۶-۱۳۸)
۳			 (۶۸)	۹۱ (۱۳۴-۱۳۶)
۴			 (۶۹)	۸۷ (۱۳۶-۱۳۷)

۲-۲-۲-۱- مکانیسم واکنش کلیک

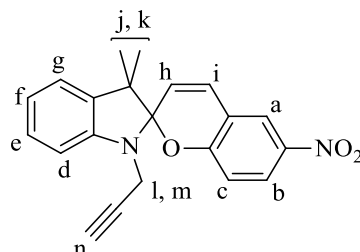
برای واکنش سنتز ترکیبات تری‌آزول متصل به اسپروپیران، مکانیسم زیر پیشنهاد می‌شود. ابتدا کاتیون مس(I) با الکترون‌های π آلکین انتهایی اسپروپیران (۸۴)، تشکیل کمپلکس می‌دهد و کمپلکس π (۸۵) به وجود می‌آید. سپس پروتون‌زدایی از این واسطه منجر به تشکیل ساختار مس-استیلید (۸۶) می‌شود. در حالی که ترکیب استیلنی به یکی از اتم‌های مس کئوردینه شده است، اتم نیتروژن شماره‌ی ۱ آزید، جایگزین یکی از لیگاندهای مس دوم در کمپلکس مس-استیلید شده و منجر به تشکیل ساختار (۸۷) می‌شود. این ساختار باعث فعال‌سازی آزید برای حمله‌ی هسته دوستی به اتم کربن می‌شود. در ادامه، اتم نیتروژن شماره ۳ به راحتی به اتم کربن ۴ آلکین حمله کرده و منجر به تشکیل متالوسیکل (حلقه‌ی دارای فلز) (۸۸) می‌شود. در این متالوسیکل جفت الکترون اتم نیتروژن شماره‌ی ۱ به اتم کربن شماره‌ی ۵ حمله کرده و ساختار ۳،۲،۱-تری‌آزول (۸۹) تولید می‌شود. پروتون‌دار شدن این ساختار (۸۹)، منجر به رهاسازی کاتالیزگر مس(I) و ایجاد محصول ۳،۲،۱-تری‌آزول متصل به اسپروپیران (۹۰) می‌گردد (طرح ۲-۹).



طرح ۲-۹: مکانیسم واکنش کلیک اسپروپیران دارای آلکین انتهایی

۳-۲-۲- شواهد طیفی ترکیبات اسپروپیران دارای آلکین انتهایی

۳-۲-۲-۱- ترکیب ۱'-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی‌متیل-۶-نیترواسپرو(۱-۲H)-بنزوپیران-۲',۲-ایندولین (۶۴)



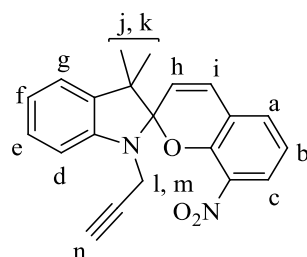
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۷ و ۸) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه دیاستروتوپیک متیل (موقعیت‌های j و k) در $1/25$ ppm و $1/35$ ppm به صورت یک‌تایی و هرکدام با سطح زیر پیک سه پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون آلکینی موقعیت n در $2/14$ ppm به صورت سه‌تایی با سطح زیر پیک یک پروتون و ثابت جفت شدن 3 Hz مشاهده می‌شود. پروتون‌های دیاستروتوپیک گروه متیلن (موقعیت‌های l و m) در $3/90$ ppm و $4/10$ ppm به صورت دو تا دوتایی دوتایی با ثابت جفت شدن 18 Hz و 3 Hz و هرکدام با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون آلکینی موقعیت h در $5/93$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $10/3$ Hz و با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود. پروتون موقعیت d در $6/79$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $9/5$ Hz و با سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون آروماتیک موقعیت c در $6/86$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $7/5$ و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون آلکینی موقعیت i و پروتون آروماتیک موقعیت f در ناحیه‌ی $7/5$ ppm به صورت چندتایی و با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون موقعیت g در $7/16$ ppm به صورت دوتایی دوتایی با ثابت‌های جفت شدن $7/5$ Hz و 3 Hz با سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت e به صورت سه‌تایی دوتایی با ثابت جفت شدن $7/5$ Hz و $1/5$ Hz با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون‌های موقعیت‌های a و b در ناحیه‌ی $8/07$ ppm به صورت چندتایی و با سطح زیر پیک دو پروتون

قابل مشاهده می‌باشند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۹) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک، آلکینی، آلکینی و آروماتیک در ۱۹/۸۶، ۲۵/۹۸، ۳۲/۵۷، ۵۲/۵۶، ۷۱/۵۹، ۷۹/۷۱، ۱۰۵/۹۴، ۱۰۸/۱۵، ۱۱۵/۸۷، ۱۱۸/۳۰، ۱۲۰/۵۱، ۱۲۱/۰۳، ۱۲۱/۷۶، ۱۲۲/۸۰، ۱۲۵/۹۵، ۱۲۷/۸۱، ۱۲۸/۸۴، ۱۳۶/۰۵، ۱۴۱/۱۲، ۱۴۵/۶۹ و ۱۵۹/۲۹ ppm دیده می‌شوند. مجموعاً ۲۱ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها در این ترکیب مطابقت دارد.

در طیف FT-IR این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۱۰) که به‌صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند C-H استیلنی در 3294 cm^{-1} مشاهده می‌شود. جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3054 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2966 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. جذب کششی پیوند $\text{C}\equiv\text{C}$ در 2116 cm^{-1} و جذب کششی پیوند $\text{C}=\text{C}$ آلکینی در 1649 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. و جذب‌های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به گروه نیترو در 1516 cm^{-1} و 1336 cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

۲-۳-۲-۲- ترکیب ۱'-(پروپارژیل)-۳،۳'-دی‌متیل-۸-نیتروواسپیرو(۱-۲H-بنزوپیران-۲،۲'-ایندولین) (۶۵)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۱۱ و ۱۲) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه متیل (موقعیت‌های z و k) در ۱/۲۶ ppm و ۱/۴۵ ppm به صورت یک‌تایی و هرکدام با سطح زیر پیک سه پروتون ظاهر شده‌اند که نسبت به هم دیاستروتوپیک می‌باشند. پروتون

آلکینی موقعیت n در ۲/۰۷ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت جفت شدن ۲/۵ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های دیاستروتوپیک گروه متیلن (موقعیت‌های l و m) در ۳/۸۶ ppm و ۴/۰۵ ppm به صورت دوتایی‌دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۱۸ Hz و ۲/۵ Hz و هرکدام با سطح زیر پیک یک هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون آلکینی موقعیت h در ۵/۹۳ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۱۰/۳ Hz و با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون موقعیت g در ۶/۷۹ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۷/۸ Hz و با سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های موقعیت‌های b و f در ناحیه‌ی ۶/۹۸ – ۶/۹۰ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون آلکینی موقعیت i در ۷ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۱۰/۳ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت g در ۷/۱۵ ppm به صورت دوتایی‌دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۷/۳ Hz و ۱/۵ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت e در ۷/۲۳ ppm به صورت سه‌تایی‌دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۷/۵ Hz و ۱/۵ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شوند. پروتون موقعیت c در ۷/۳۱ ppm به صورت دوتایی‌دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۷/۵ Hz و ۱/۵ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون موقعیت a در ۷/۷۱ ppm به صورت دوتایی‌دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۸/۲ Hz و ۱/۵ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده‌اند.

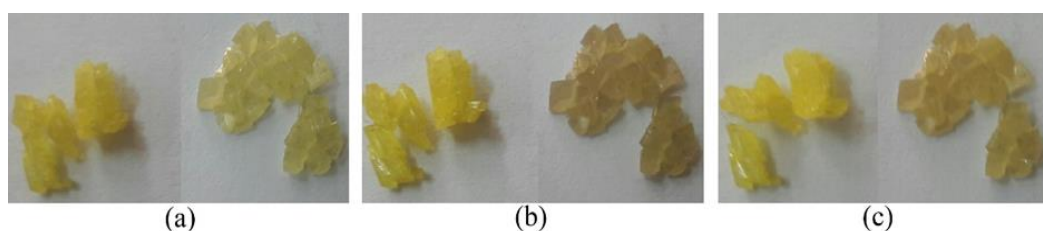
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۱۳) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک، آلکینی، آلکینی و آروماتیک در ۲۰/۰۲، ۲۶/۲۲، ۳۲/۳۱، ۵۲/۲۱، ۷۱/۴۱، ۷۹/۵۶، ۱۰۵/۷۱، ۱۰۸/۱۲، ۱۱۹/۲۴، ۱۲۰/۴۱، ۱۲۰/۵۲، ۱۲۱/۰۹، ۱۲۱/۵۸، ۱۲۵/۳۹، ۱۲۷/۶۳، ۱۲۹/۰۶، ۱۳۱/۰۹، ۱۳۶/۰۹، ۱۳۷/۶۷، ۱۴۵/۳۰ و ۱۴۷/۶۹ ppm دیده می‌شوند. مجموعاً ۲۱ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها در این ترکیب مطابقت دارد.

در طیف FT-IR این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۱۴) که به‌صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند C-H استیلنی در 3276 cm^{-1} مشاهده می‌شود. جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3054 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2916 cm^{-1} ظاهر

شده‌اند. جذب کششی پیوند $C\equiv C$ در 2116 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند $C=C$ آلکینی در 1647 cm^{-1} و جذب‌های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به گروه نیترو در 1525 و 1354 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۲-۲-۴- بررسی خواص فوتوکرومیک ترکیبات اسپروپیران دارای آلکین انتهایی

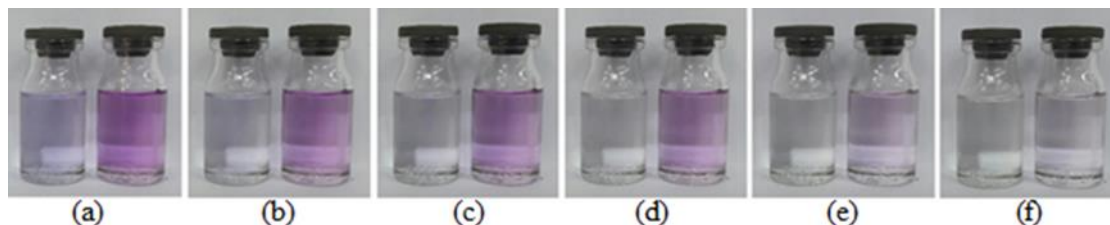
مشتقات فوتوکرومیک اسپروپیران را می‌توان به صورت یکی از دو حالت پایدار در نظر گرفت: حالت حلقه بسته، معروف به فرم اسپرو (SP) و حالت حلقه باز، معروف به فرم مروسیانین (MC). بلورهای ترکیبات ۱'-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی‌متیل-۶-نیترواسپیرو(۱-۲H-بنزوپیران-۲',۲'-ایندولین) (۶۴)، سمت راست) و ۱'-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی‌متیل-۸-نیترواسپیرو(۱-۲H-بنزوپیران-۲',۲'-ایندولین) (۶۵)، سمت چپ) حدود ۳۰ دقیقه در معرض تابش پرتو فرابنفش (۳۶۰-۴۰۰ نانومتر) قرار گرفتند (a: قبل از تابش پرتو فرابنفش، b: دقیقاً بعد از تابش پرتو فرابنفش و c: ۲۴ ساعت پس از تابش پرتو فرابنفش) (شکل ۲-۱). رنگ بلورهای ترکیب (۶۴) تغییر کرد، در حالی که رنگ بلورهای ترکیب (۶۵) تغییر نکرد.



شکل ۲-۱: اثر تابش پرتو فرابنفش بر بلورهای ترکیبات اسپروپیران دارای آلکین انتهایی (۶۴ و ۶۵)

همچنین محلول‌هایی با غلظت ۰/۲ میلی مولار از این ترکیبات در حلال متانول تهیه شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت تابش پرتو فرابنفش (۳۶۰-۴۰۰ نانومتر) قرار گرفت. این محلول‌ها به شدت رنگی شدند (شکل ۲-۲). این تغییر رنگ به دلیل شکست نوری پیوند $C-O$ در حلقه‌ی پیران بوده، که موجب تبدیل فرم بسته‌ی اسپرو به فرم باز مروسیانین می‌شود [۱۴۶-۱۴۸]. این محلول‌های رنگی شده با قرار گرفتن در تاریکی به رنگ اولیه بازگشتند. رنگ محلول ترکیب ۱'-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی‌متیل-۸-نیترواسپیرو(۱-۲H-بنزوپیران-۲',۲'-ایندولین) (۶۵) پس از ۱۰ دقیقه کاملاً از بین رفت اما رنگ محلول مربوط به ترکیب

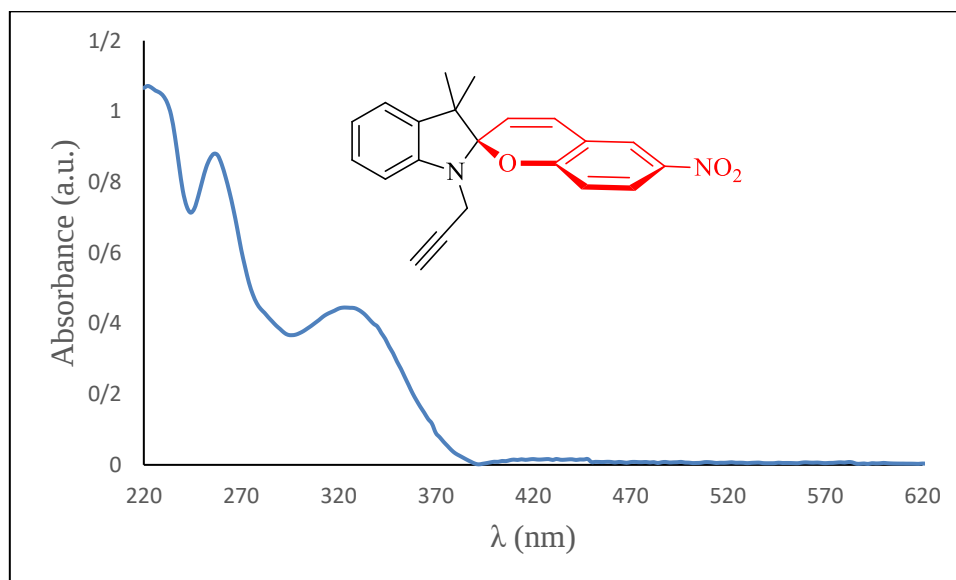
۱'- (پروپارژیل)-۳',۳'-دی‌متیل-۶-نیتروواسپیرو(۱-۲H-بنزوپیران-۲',۲-ایندولین) (۶۴) حتی پس از ۱ ساعت بطور کامل از بین نرفت.



شکل ۲-۲: تغییر رنگ محلول ترکیبات اسپروپیران دارای آلکین انتهایی (۶۴ و ۶۵) در اثر تابش پرتو فرابنفش

در طیف UV-Vis مربوط به محلول (۰/۰۵ میلی مولار در حلال متانول) ترکیب (۶۴) (شکل ۲-۳، قبل

از تابش پرتو UV) در ناحیه‌ی مرئی، نوار جذبی مشاهده نمی‌شود.

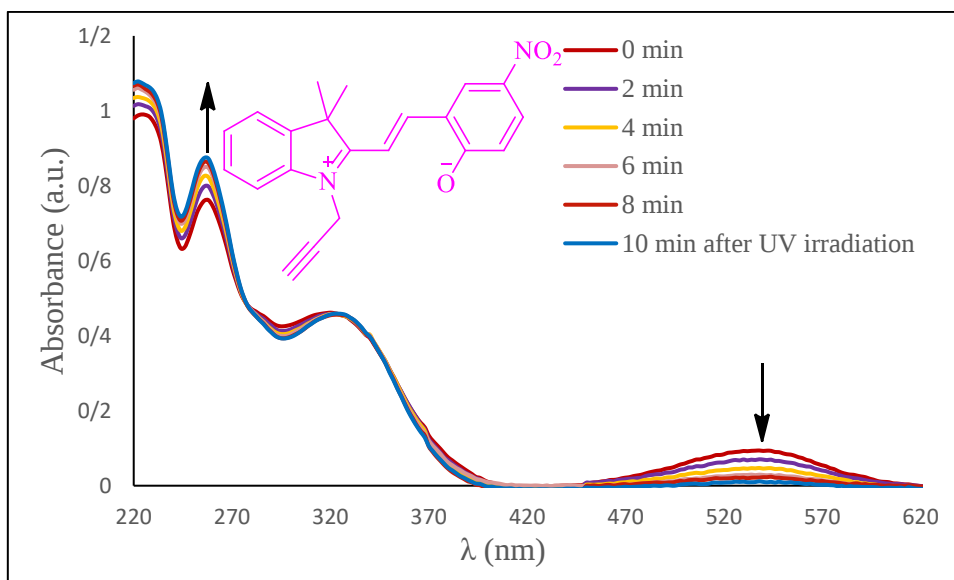


شکل ۲-۳: طیف UV-Vis مربوط به محلول (۰/۰۵ میلی مولار در حلال متانول) ترکیب ۶۴ قبل از تابش پرتو UV

پس از قرار گرفتن محلول این ترکیب (۶۴) در معرض تابش پرتو UV (شکل ۲-۴)، یک نوار جذبی

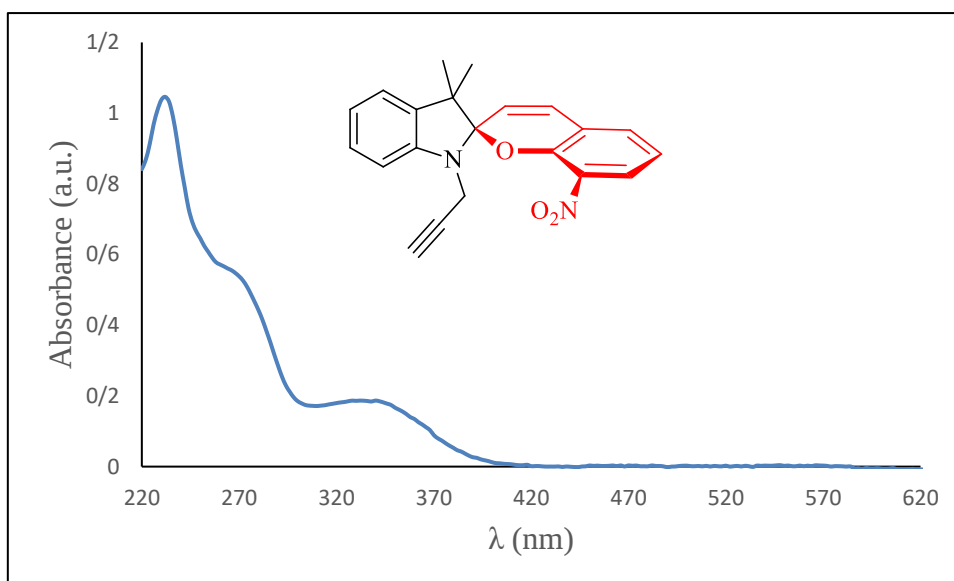
جدید در محدوده‌ی ۴۵۰-۶۲۰ نانومتر، مشاهده می‌شود که می‌تواند به ایزومریزاسیون فرم SP به فرم MC

نسبت داده شود.



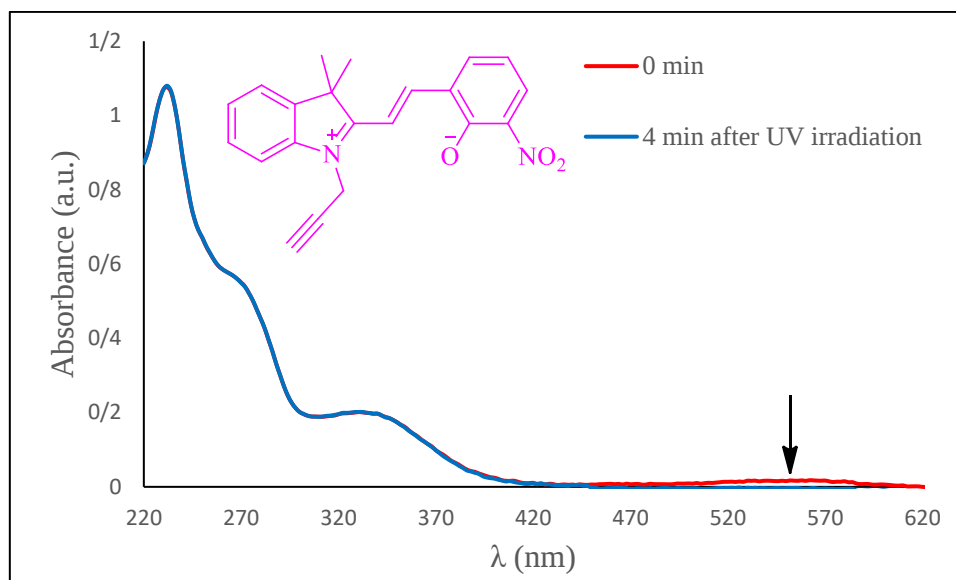
شکل ۲-۴: طیف UV-Vis مربوط به محلول (۰/۰۵ میلی مولار در حلال متانول) ترکیب ۶۴ پس از تابش پرتو UV

در طیف UV-Vis مربوط به محلول (۰/۰۵ میلی مولار در حلال متانول) ترکیب (۶۵) (شکل ۲-۵، قبل از تابش پرتو UV) در ناحیه‌ی مرئی، نوار جذبی مشاهده نمی‌شود.



شکل ۲-۵: طیف UV-Vis مربوط به محلول (۰/۰۵ میلی مولار در حلال متانول) ترکیب ۶۵ قبل از تابش پرتو UV

پس از قرار گرفتن محلول این ترکیب (۶۵) در معرض تابش پرتو UV (شکل ۲-۶)، یک نوار جذبی جدید در محدوده‌ی ۴۵۰-۶۲۰ نانومتر، مشاهده می‌شود.



شکل ۲-۶: طیف UV-Vis مربوط به محلول (۰/۰۵ میلی مولار در حلال متانول) ترکیب ۶۵ پس از تابش پرتو UV

از مقایسه‌ی طیف‌های UV-Vis (پس از تابش UV) ترکیبات (۶۴ و ۶۵) (شکل‌های ۲-۴ و ۲-۶) می‌توان نتیجه گرفت که فرم MC در ترکیب (۶۵) ناپایدارتر از این فرم در ترکیب (۶۴) است و نوار جذبی در ناحیه‌ی مرئی در طیف این ترکیب (۶۵) به سرعت از بین می‌رود.

۲-۵-۲- کریستالوگرافی ترکیب ۱'-۲- (پروپارژیل)-۳',۳'-دی‌متیل-۸-نیتروواسپیرو(۱-۲H-بنزوپیران-۲',۲'-ایندولین) (۶۵)

ساختار ترکیبات اسپروپیران‌های دارای آلکین انتهایی (۶۴ و ۶۵) به وسیله‌ی داده‌های طیف‌سنجی

شامل $^{13}\text{C-NMR}$ ، $^1\text{H-NMR}$ ، FT-IR تایید شد. برای تعیین ساختار دقیق ترکیب ۱'-۲- (پروپارژیل)-۳',۳'-

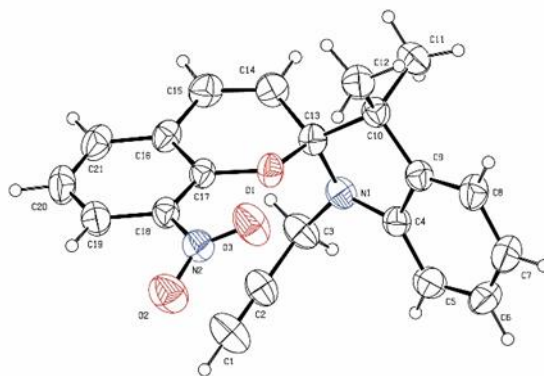
دی‌متیل-۸-نیتروواسپیرو(۱-۲H-بنزوپیران-۲',۲'-ایندولین) (۶۵) از کریستالوگرافی پراش پرتوی X

استفاده گردید. شکل (۲-۷) طرح گرافیکی ترکیب ۱'-۲- (پروپارژیل)-۳'و۳'-دی‌متیل-۸-نیتروواسپیرو(۱-۲H-

بنزوپیران-۲'و۲'-ایندولین) را نشان می‌دهد. این تصویر تایید می‌کند که دو بخش مولکول، یعنی ایندولین

و بنزوپیران از طریق یک کربن اسپرو به حالت عمود بر هم به یکدیگر متصلند. همچنین اتصال گروه آلکین

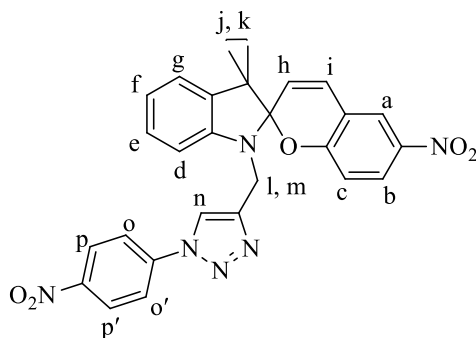
به بخش ایندولین را نشان می‌دهد.



شکل ۷-۲: کریستالوگرافی ترکیب (۱')-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی‌متیل-۸-نیترواسپیرو(۱-۲H-بنزوپیران-۲',۲'-ایندولین) (۶۵)

۶-۲-۲- شواهد طیفی مشتقات دارای ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به سیستم اسپروپیران

۶-۲-۲-۱- ترکیب ۳',۳'-دی‌متیل-۶-نیترو-۱-((۱-۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل(متیل)اسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۶۶)



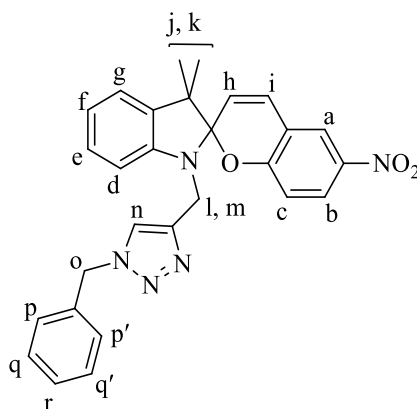
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۱۵ و ۱۶) که در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه دیاستروتوپیک متیل (موقعیت‌های *z* و *k*) در ۱/۱۹ ppm و ۱/۲۵ به صورت یک‌تایی و هرکدام با سطح زیر پیک سه پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون‌های دیاستروتوپیک گروه متیلن (موقعیت‌های *l* و *m*) در ۴/۴۴ ppm و ۴/۶۴ ppm به صورت دوتایی دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۱۶/۳ Hz و هرکدام با سطح زیر پیک یک هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون آلکنی موقعیت *h* در ۶/۱۷ به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۱۰/۳ Hz و با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

پروتون موقعیت d در ۶/۷۴ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۷/۷ Hz و با سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های موقعیت‌های f و c در ناحیه‌ی ۶/۸۷ – ۶/۷۷ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های موقعیت‌های e و g در ناحیه‌ی ۷/۲۰ – ۷/۰۸ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌شوند. پروتون آلکنی موقعیت i در ۷/۲۶ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۱۰/۳ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون قابل رویت است. پروتون موقعیت b در ۷/۹۲ ppm به صورت دوتایی دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۳ Hz و ۳ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های موقعیت‌های o و o' در ۸/۱۷ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۹ Hz و سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون موقعیت a در ۸/۲۱ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۳ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های موقعیت‌های p و p' در ۸/۴۳ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۹ Hz و سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده‌اند. و پروتون تری‌آزول (موقعیت n) در ۸/۸۲ ppm به صورت یک‌تایی و سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۱۷) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک، آلکنی و آروماتیک در ۲۰/۰۱، ۲۶/۲۹، ۳۱/۱۵، ۵۲/۸۳، ۱۰۶/۵۴، ۱۰۷/۶۰، ۱۱۵/۸۱، ۱۱۹/۲۶، ۱۲۰/۰۷، ۱۲۰/۸۶، ۱۲۱/۸۹، ۱۲۲/۲۳، ۱۲۲/۳۴، ۱۲۳/۳۲، ۱۲۵/۹۲، ۱۲۶/۱۱، ۱۲۸/۰۵، ۱۲۹/۱۲، ۱۳۶/۱۲، ۱۴۰/۹۵، ۱۴۱/۲۲، ۱۴۶/۶۹، ۱۴۶/۹۲، ۱۴۷/۰۴ و ppm ۱۵۹/۴۰ دیده می‌شوند. مجموعاً ۲۵ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها در این ترکیب مطابقت دارد.

در طیف FT-IR این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۱۸) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در ۳۰۵۴ و ۳۱۳۷ cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در ۲۹۲۵ و ۲۹۶۲ cm^{-1} مشاهده می‌شوند. جذب کششی پیوند C=C آلکنی در ۱۶۲۳ cm^{-1} و جذب‌های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به گروه نیترو در ۱۵۱۵ و ۱۳۳۴ cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

۲-۶-۲-۲- ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)-۳،۳-دی متیل-۶-نیترواسپیرو[۲،۲-ایندولین] (۶۷)



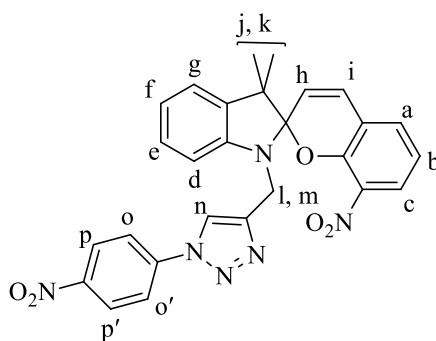
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۱۹ و ۲۰) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه دیاستروتوپیک متیل (موقعیت‌های z و k) در $1/14$ ppm و $1/24$ به صورت یک‌تایی و هرکدام با سطح زیر پیک سه پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون‌های دیاستروتوپیک گروه متیلن متصل به اتم نیتروژن (موقعیت‌های l و m) در $4/39$ ppm و $4/53$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 15 Hz و هرکدام با سطح زیر پیک یک هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون‌های متیلنی موقعیت o در $5/54$ ppm به صورت یک‌تایی و با سطح زیر پیک دو پروتون رویت می‌شود. پروتون موقعیت h در $6/05$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن $10/4$ Hz و با سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت d در $6/59$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن $7/7$ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های موقعیت‌های c و f در ناحیه‌ی $6/86$ - $6/76$ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون موقعیت e در $7/09$ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت جفت‌شدن $7/07$ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت g در $7/15$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن $7/1$ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون آلکنی موقعیت i در $7/21$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن $10/4$ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود. پروتون‌های موقعیت‌های p و p' در ناحیه‌ی $7/22$ - $7/27$ ppm به صورت چندتایی و سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های موقعیت‌های q ,

q' و r در ناحیه $7/40 - 7/31$ ppm به صورت دوتایی دوتایی با ثابت جفت شدن 9 Hz و 3 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون تری آزول موقعیت n در 8 ppm به صورت یک تایی و سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون موقعیت a در $8/20$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن 3 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می شود.

در طیف ^{13}C -NMR این ترکیب (پیوست شماره ی ۲۱) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک های مربوط به کربن های آلیفاتیک، آلکنی و آروماتیک در $20/00$ ، $26/33$ ، $31/12$ ، $52/87$ ، $53/24$ ، $106/53$ ، $107/60$ ، $115/87$ ، $119/21$ ، $119/93$ ، $121/89$ ، $122/22$ ، $123/31$ ، $123/96$ ، $126/13$ ، $127/97$ ، $128/34$ ، $128/56$ ، $128/99$ ، $129/16$ ، $136/10$ ، $136/46$ ، $140/97$ ، $146/54$ ، $158/27$ و $159/39$ ppm دیده می شوند. مجموعاً ۲۶ پیک وجود دارد که با تعداد کربن ها در این ترکیب مطابقت دارد.

در طیف FT-IR این ترکیب (پیوست شماره ی ۲۲) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3062 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2966 cm^{-1} ظاهر شده اند. جذب کششی پیوند C=C آلکنی در 1649 cm^{-1} و جذب های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به گروه نیترو در 1512 و 1334 cm^{-1} مشاهده می شود.

۲-۲-۳- ترکیب ۳،۳-دی متیل-۸-نیترو-۱-((۱-۴-نیترو فنیل)-۱H-۲،۱-۳-تری آزول-۴-ایل) متیل) اسپيرو [کرومن-۲،۲-ايندولين] (۶۸)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۲۳ و ۲۴) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه دیاستروتوپیک متیل (موقعیت‌های z و k) در ۱/۱۹ ppm و ۱/۳۰ ppm به صورت یک‌تایی و هرکدام با سطح زیر پیک سه پروتون و پروتون‌های دیاستروتوپیک گروه متیلن متصل به اتم نیتروژن (موقعیت‌های l و m) در ۴/۴۷ ppm و ۴/۶۷ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۱۶ Hz و هرکدام با سطح زیر پیک یک هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون آلکنی موقعیت h در ۶/۱۴ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۱۰/۳۳ Hz و با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون موقعیت d در ۶/۷۳ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۷/۶ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های موقعیت f در ۶/۸۴ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت جفت‌شدن ۸ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت b در ۷/۰۰ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت جفت‌شدن ۷/۵ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های موقعیت‌های g و e در ناحیه‌ی ۷/۱۹ - ۷/۰۹ ppm به صورت چندتایی و سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون آلکنی موقعیت i در ۷/۲۲ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۱۰/۴۲ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود. پروتون موقعیت c در ۷/۵۶ ppm به صورت دوتایی دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۷/۵ Hz و ۱/۵ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت a در ۷/۶۵ ppm به صورت دوتایی دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۸ Hz و ۱/۵ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های موقعیت‌های o و o' در ناحیه‌ی ۸/۱۷ - ۸/۱۴ ppm به صورت چندتایی و سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون‌های موقعیت‌های p و p' در ناحیه‌ی ۸/۴۶ - ۸/۴۳ ppm به صورت چندتایی و سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده‌اند. و پروتون تری‌آزول موقعیت n در ۸/۷۷ ppm به صورت یک‌تایی و سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

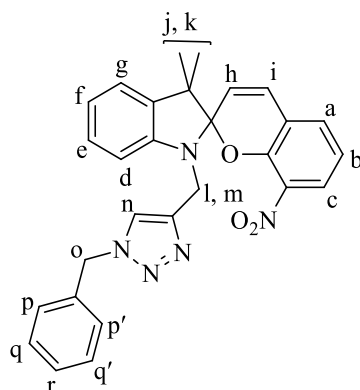
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۲۵) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک، آلکنی و آروماتیک در ۱۹/۹۸، ۲۶/۴۰، ۳۸/۷۹، ۵۲/۸۵، ۱۰۶/۶۵، ۱۰۷/۵۶، ۱۲۰/۰۳، ۱۲۰/۲۹، ۱۲۰/۹۳، ۱۲۱/۵۴، ۱۲۱/۶۴، ۱۲۲/۰۹، ۱۲۲/۱۶، ۱۲۵/۲۳،

۱۲۵/۹۵، ۱۲۸/۰۰، ۱۲۹/۴۴، ۱۳۲/۱۷، ۱۳۶/۱۵، ۱۳۷/۱۷، ۱۴۱/۳۰، ۱۴۶/۳۵، ۱۴۶/۷۶، ۱۴۷/۰۷ و ppm

۱۴۷/۱۹ دیده می‌شوند. مجموعاً ۲۵ پیک وجود دارد که با تعداد کربن‌ها در این ترکیب مطابقت دارد.

در طیف FT-IR این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۲۶) که به‌صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3083 cm^{-1} و 3158 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2937 cm^{-1} و 2971 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. جذب کششی پیوند C=C آلکنی در 1650 cm^{-1} و جذب‌های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به گروه نیترو در 1525 و 1347 cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

۲-۶-۴- ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)-۳،۳-دی‌متیل-۸-نیتروآسپیرو[۲،۲-ایندولین] (۶۹)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۲۷ و ۲۸) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه دیاستروتوپیک متیل (موقعیت‌های z و k) در $1/14\text{ ppm}$ و $1/28$ به صورت یک‌تایی و هرکدام با سطح زیر پیک سه پروتون و پروتون‌های دیاستروتوپیک گروه متیلن متصل به اتم نیتروژن (موقعیت‌های m و l) در $4/37\text{ ppm}$ و $4/49\text{ ppm}$ به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 15 Hz و هرکدام با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های موقعیت o در $5/51\text{ ppm}$ به صورت یک‌تایی و سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌شوند. پروتون آلکنی موقعیت h در $6/04\text{ ppm}$ به

صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $10/3 \text{ Hz}$ و سطح زیر پیک یک پروتون رویت می شود. پروتون موقعیت d در $6/56 \text{ ppm}$ به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $7/5 \text{ Hz}$ و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت f در $6/80 \text{ ppm}$ به صورت سه تایی با ثابت جفت شدن $7/5 \text{ Hz}$ و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون های موقعیت های e و b در ناحیه $6/98 - 7/11 \text{ ppm}$ به صورت چندتایی و سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون های موقعیت های g و i در ناحیه $7/20 - 7/12 \text{ ppm}$ به صورت چندتایی و سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون های موقعیت های p و p' در $7/24 \text{ ppm}$ به صورت دوتایی دوتایی با ثابت جفت شدن $7/5 \text{ Hz}$ و سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون های موقعیت های q، q' و r در ناحیه $7/39 - 7/31 \text{ ppm}$ به صورت چندتایی و سطح زیر پیک سه پروتون، پروتون موقعیت c در $7/53 \text{ ppm}$ به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $7/5 \text{ Hz}$ و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت a در $7/71 \text{ ppm}$ به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن 9 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده اند. و پروتون تری آزول موقعیت n در $8/00 \text{ ppm}$ به صورت یک تایی و سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره ی ۲۹) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک های مربوط به کربن های آلیفاتیک، آلکنی و آروماتیک در $19/95$ ، $26/39$ ، $31/17$ ، $52/82$ ، $53/28$ ، $106/72$ ، $107/49$ ، $119/89$ ، $120/31$ ، $121/16$ ، $121/66$ ، $122/09$ ، $125/28$ ، $127/87$ ، $128/25$ ، $128/53$ ، $129/16$ ، $129/29$ ، $132/18$ ، $132/24$ ، $136/14$ ، $136/47$ ، $137/20$ ، $146/41$ ، $146/51$ و $147/27 \text{ ppm}$ دیده می شوند. مجموعاً ۲۶ پیک وجود دارد که با تعداد کربن ها در این ترکیب مطابقت دارد.

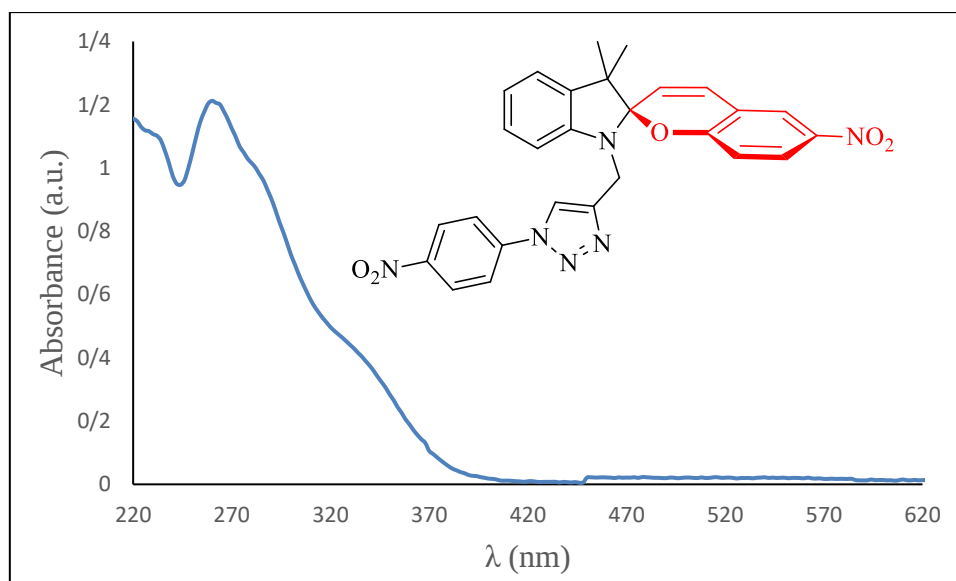
در طیف FT-IR این ترکیب (پیوست شماره ی ۳۰) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3059 cm^{-1} و 3153 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2927 cm^{-1} و 2966 cm^{-1} مشاهده می شوند. جذب کششی پیوند C=C آلکنی در 1647 cm^{-1} و جذب های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به گروه نیترو در 1525 و 1354 cm^{-1} ظاهر

شده‌اند.

۲-۷- بررسی خواص فوتوکرومیک مشتقات دارای ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های متصل شده به سیستم اسپیروپیران (۶۶-۶۹)

در طیف UV-Vis محلول (۰/۰۵ میلی مولار در حلال متانول) ترکیب (۶۶)، قبل از تابش پرتو فرابنفش،

در ناحیه‌ی مرئی، نوار جذبی دیده نمی‌شود (شکل ۲-۸).



شکل ۲-۸: طیف UV-Vis ترکیب ۳،۳'-دی‌متیل-۶-نیترو-۱-((۱-۴-نیتروفنیل)-۱H-۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-ایل)متیل)اسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۶۶) در حلال متانول قبل از تابش UV

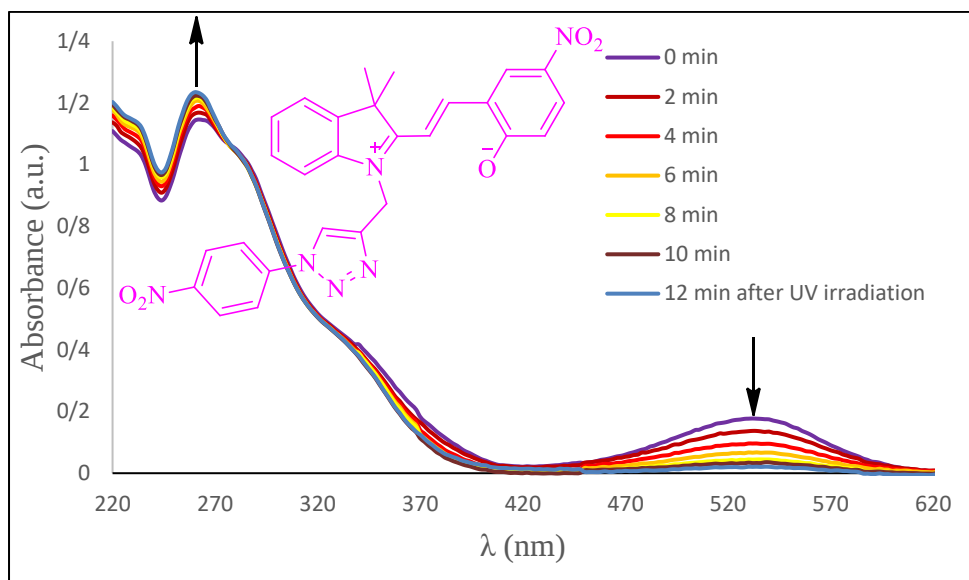
در طیف UV-Vis محلول متانولی ترکیب (۶۶) پس از قرار گرفتن در معرض تابش پرتو فرابنفش (۳۶۰-

۴۰۰ نانومتر، به مدت ۱۰ دقیقه)، جذب جدیدی در ناحیه‌ی مرئی (۴۲۰-۶۲۰ نانومتر) مشاهده می‌شود

(شکل ۲-۹). با گذشت زمان این نوار جذبی ضعیف‌تر می‌شود و پس از گذشت ۱۲ دقیقه به نوار جذبی قبل

از تابش پرتو فرابنفش نزدیک می‌شود. زمان برگشت به حالت اولیه در این ترکیب (۶۶) طولانی‌تر از زمان

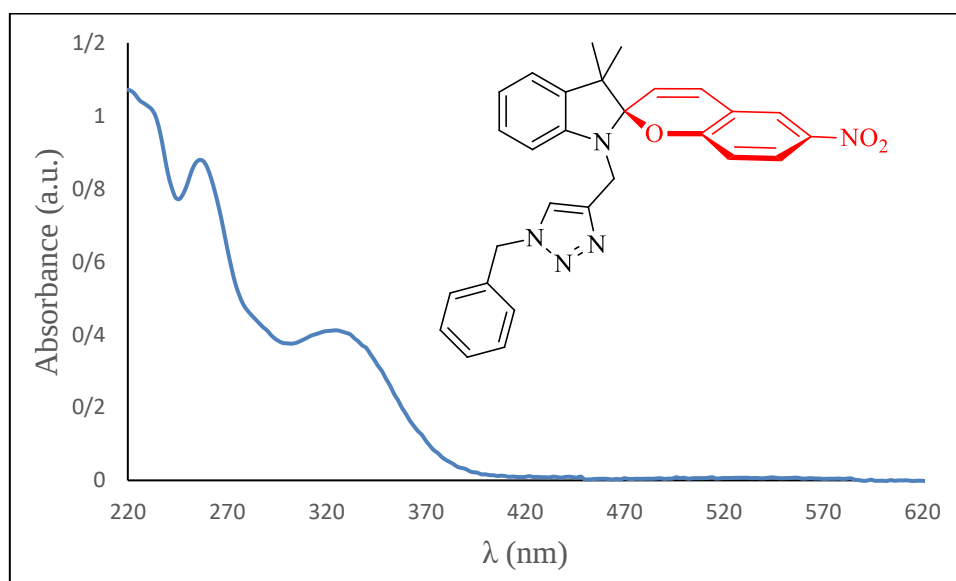
تاخیر برای ترکیب اولیه (۶۴) می‌باشد.



شکل ۹-۲: طیف UV-Vis ترکیب ۳،۳-دی‌متیل-۶-نیترو-۱-((۱-۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)(متیل)اسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۶۶) در حلال متانول پس از تابش UV

در طیف UV-Vis محلول (۰/۰۵ میلی مولار در حلال متانول) ترکیب (۶۷) هم قبل از تابش پرتو

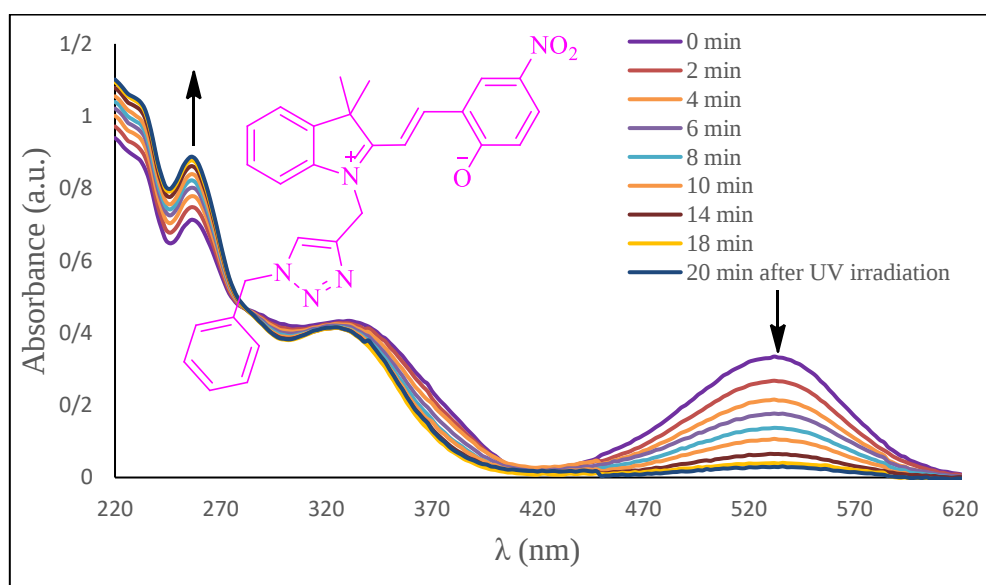
فرابنفش، در ناحیه‌ی مرئی، نوار جذبی مشاهده نمی‌شود (شکل ۱۰-۲).



شکل ۱۰-۲: طیف UV-Vis ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)(متیل)-۳،۳-دی‌متیل-۶-نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۶۷) در حلال متانول قبل از تابش UV

محلول (۰/۰۵ میلی مولار در حلال متانول) ترکیب (۶۷) به مدت ۱۰ دقیقه تحت تابش پرتو فرابنفش

(۳۶۰-۴۰۰) قرار گرفت و طیف UV-Vis آن مورد مطالعه قرار گرفت. در این طیف نوار جذبی جدیدی در ناحیه مرئی مشاهده می‌شود که به ایزومری شدن SP-MC نسبت داده می‌شود. با گذشت زمان این نوار جذبی ضعیف‌تر می‌شود (شکل ۲-۱۱). ۲۰ دقیقه پس از تابش پرتو فرابنفش، نوار جذبی جدید در ناحیه مرئی به کمترین شدت می‌رسد. زمان برگشت به حالت اولیه برای این مشتق فوتوکرومیک (۶۷) بیش‌تر از ترکیب (۶۶) است. به نظر می‌رسد فرم مروسایانین در این مشتق (۶۷) پایدارتر از (۶۶) است.



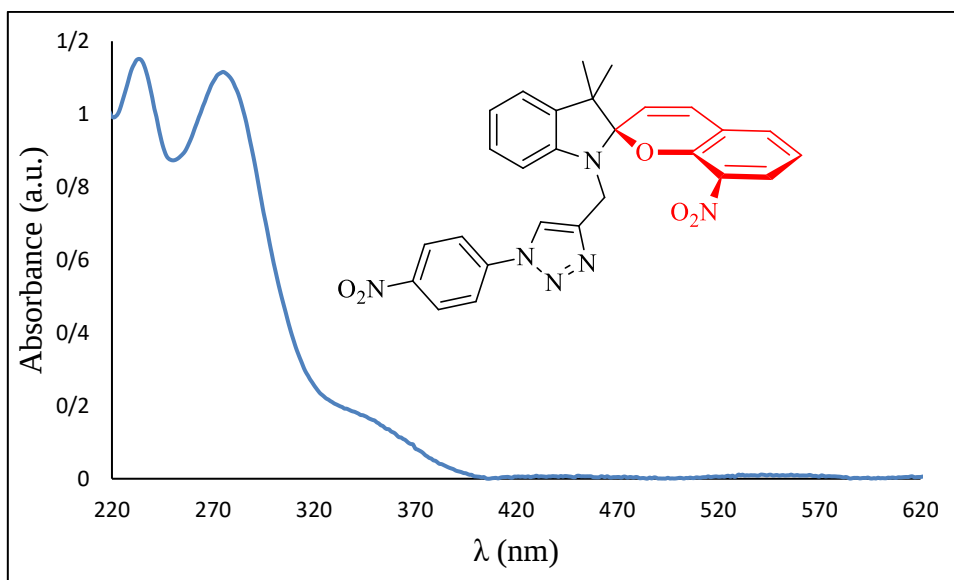
شکل ۲-۱۱: طیف UV-Vis ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متیل)-۳،۳-دی‌متیل-۶-نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۶۷) در حلال متانول بعد از تابش UV

در طیف UV-Vis محلول (۰/۰۵ میلی‌مولار، در حلال متانول) ترکیبات ۳،۳-دی‌متیل-۸-نیترو-۱-

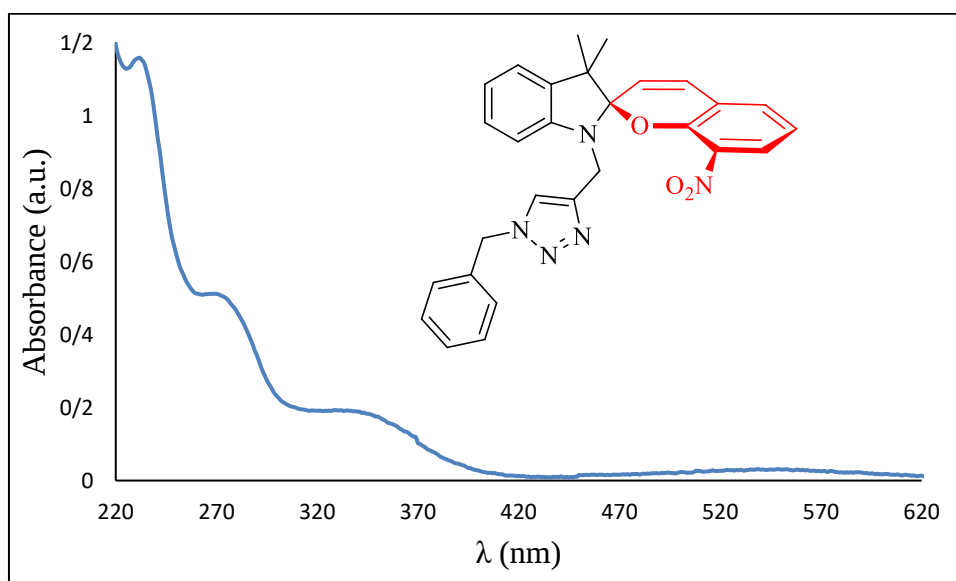
((۱-((۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متیل)اسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۶۸) (شکل ۲-

۱۲) و ۱-((۱-بنزیل-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متیل)-۳،۳-دی‌متیل-۸-نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲-

ایندولین] (۶۹) (شکل ۲-۱۳) هم قبل از تابش پرتو فرابنفش، در ناحیه مرئی جذبی دیده نمی‌شود.



شکل ۲-۱۲: طیف UV-Vis محلول (۰/۰۵ میلی مولار، در حلال متانول) ترکیب ۳،۳-دی متیل-۸-نیترو-۱-((۱-۴-نیتروفنیل)ازول-۴-یل)متیل)اسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۶۸) قبل از تابش UV

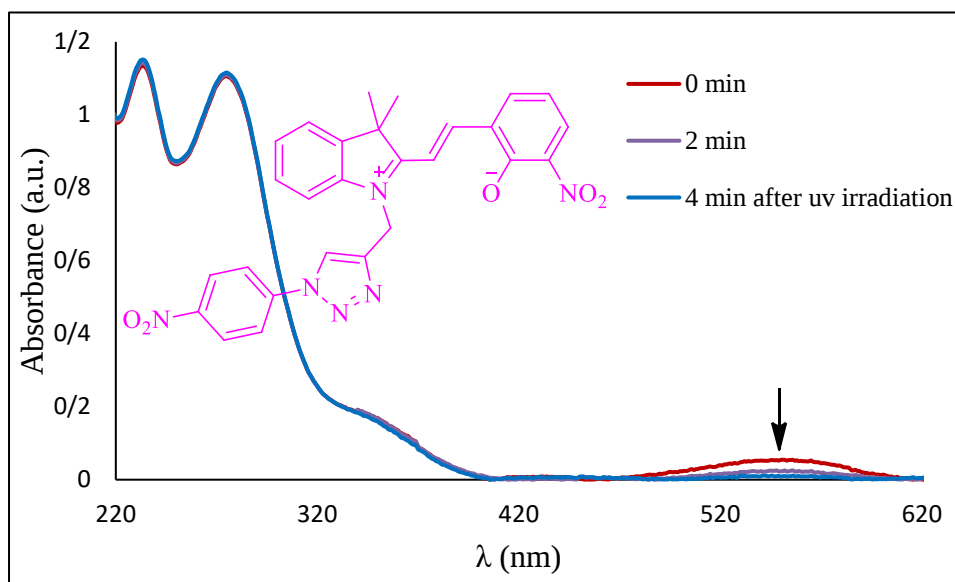


شکل ۲-۱۳: طیف UV-Vis محلول (۰/۰۵ میلی مولار، در حلال متانول) ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۳،۲،۱-H-تری آزول-۴-ایل)متیل)-۳،۳-دی متیل-۸-نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۶۹) قبل از تابش UV

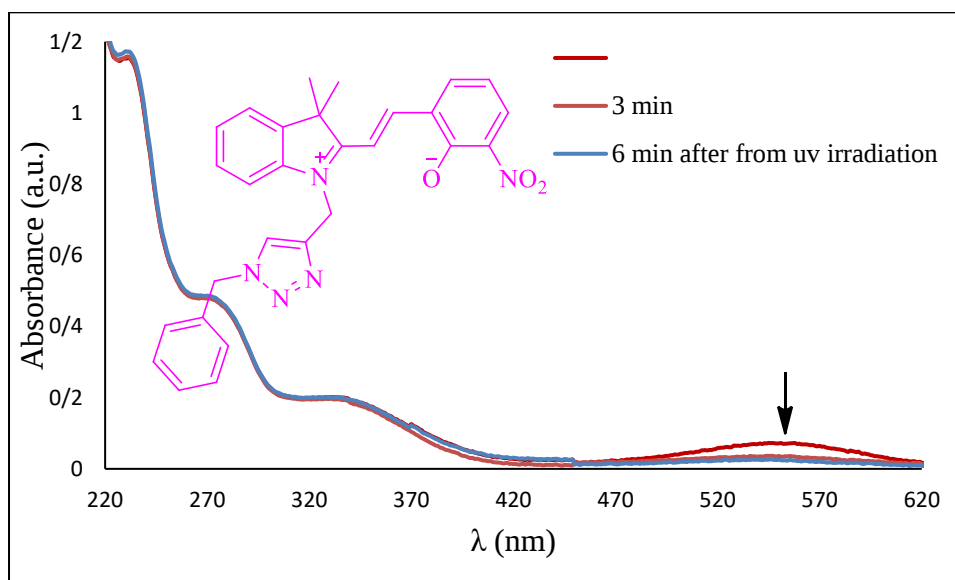
محلول این دو ترکیب هم به مدت ۱۰ دقیقه در معرض تابش پرتو فرابنفش (۳۶۰-۴۰۰ نانومتر) قرار

گرفت و طیف UV-Vis آنها مورد مطالعه قرار گرفت. در طیف UV-Vis این ترکیبات هم در ناحیه‌ی

مرئی، نوار جذبی جدیدی پدیدار شد که با گذشت زمان با سرعت بیش‌تری نسبت به مشتقات ۶۶ و ۶۷ کاهش یافت (شکل‌های ۱۴-۲ (۶۸) و ۱۵-۲ (۶۹)).



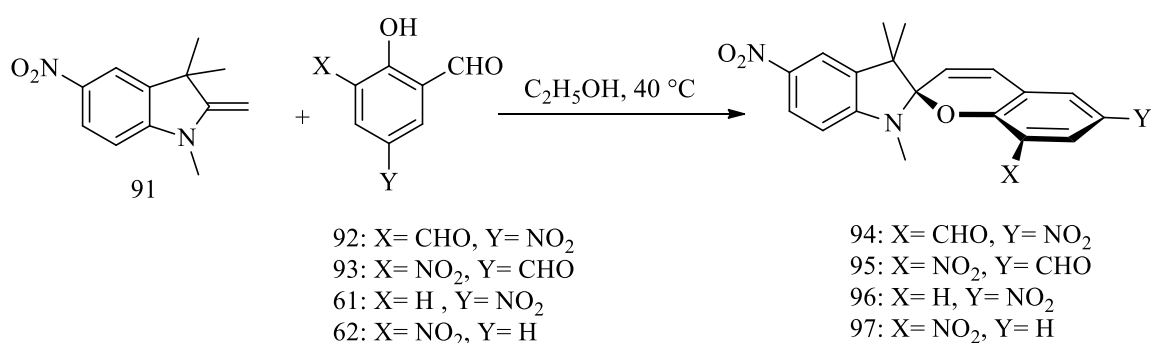
شکل ۱۴-۲: طیف UV-Vis محلول (۰/۰۵ میلی‌مولار، در حلال متانول) ترکیب ۳،۳'-دی‌متیل-۸-نیترو-۱-((۱-۴-نیتروفنیل)-۳،۲،۱-*H*-تری‌آزول-۴-یل)متیل)اسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۶۸) پس از تابش UV



شکل ۱۵-۲: طیف UV-Vis محلول (۰/۰۵ میلی‌مولار، در حلال متانول) ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۳،۲،۱-*H*-تری‌آزول-۴-یل)متیل)۳،۳'-دی‌متیل-۸-نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۶۹) پس از تابش UV

به نظر می‌رسد اتصال گروه‌های حاوی تری‌آزول بزرگ به بخش ایندول مولکول اسپروپیران، موجب افزایش ازدحام فضایی در فرم بسته‌ی اسپروپیران می‌شود. پس از تابش پرتو فرابنفش، این ترکیبات فوتوکرومیک از این ازدحام فضایی آزاد می‌شوند و به فرم مروسیانین تبدیل می‌شوند که نسبت به فرم نسبتاً پایدار اسپروپیران ازدحام فضایی کمتری دارد. جذب این ترکیبات نسبتاً بهتر از ترکیبات فوتوکرومیک اصلی (۶۴ و ۶۵) است. همچنین، ترکیبات (۶۶-۶۹) به ویژه ترکیبات (۶۷ و ۶۹) به دلیل تشدید ازدحام فضایی در آن‌ها، با تاخیر بیشتری نسبت به ترکیبات (۶۴ و ۶۵) به فرم اسپروپیران تبدیل می‌شوند.

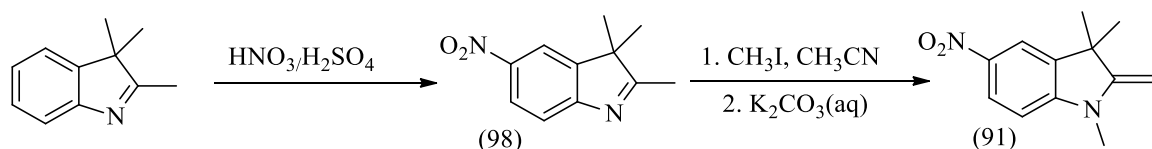
۳-۲- سنتز تعدادی از مشتقات جدید ۳',۳',۱'-تری‌متیل‌اسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین]
در این پروژه مشتقات جدید ۳',۳',۱'-تری‌متیل‌اسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] سنتز شد. این مشتقات جدید فوتوکرومیک از واکنش ۳',۳',۱-تری‌متیل-۲-تری‌متیل-۵-نیتروایندولین با مشتقات سالیسیل آلدهید در حلال اتانول تهیه شدند (طرح ۲-۱۰). برای خالص‌سازی محصولات از شستشو با اتانول استفاده شد.



طرح ۲-۱۰: سنتز مشتقات فوتوکرومیک جدید از ۳',۳',۱'-تری‌متیل‌اسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین]

۳-۲-۱- سنتز مواد اولیه

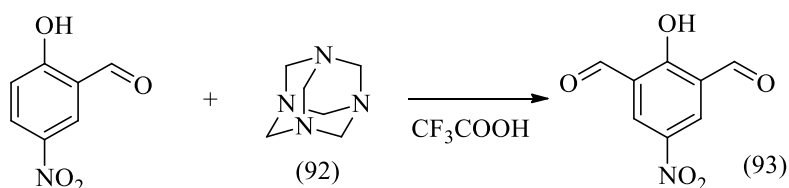
از نیترودار کردن ۳',۳',۲-تری‌متیل-۳H-ایندول توسط نیتریک اسید در محیط سولفوریک اسید، ماده‌ی جامد زرد رنگ ۳',۳',۲-تری‌متیل-۵-نیترو-۳H-ایندول (۹۸) تهیه شد. از واکنش ترکیب (۹۸) با متیل‌یدید در حلال استونیتریل ترکیب ۳',۳',۱-تری‌متیل-۲-متیل-۵-نیتروایندولین (۹۱) تهیه شد [۱۴۹، ۱۵۰] طرح (۲-۱۱). برای خالص‌سازی، محصول در اتانول نوبلور شد.



طرح ۱۱-۲: سنتز ترکیب ۱،۳،۴-تری متیل-۲-متیلن-۵-نیتروایندولین

از واکنش ۵-نیترو سالیسیل آلدهید با هگزامتیلن تترامین (۹۲) در حلال تری فلئورواستیک اسید گلاسیال،

ترکیب ۲-هیدروکسی-۵-نیتروایزوفتال آلدهید^۱ (۹۳) تهیه شد (طرح ۱۲-۲).



طرح ۱۲-۲: سنتز ۲-هیدروکسی-۵-نیتروایزوفتال آلدهید

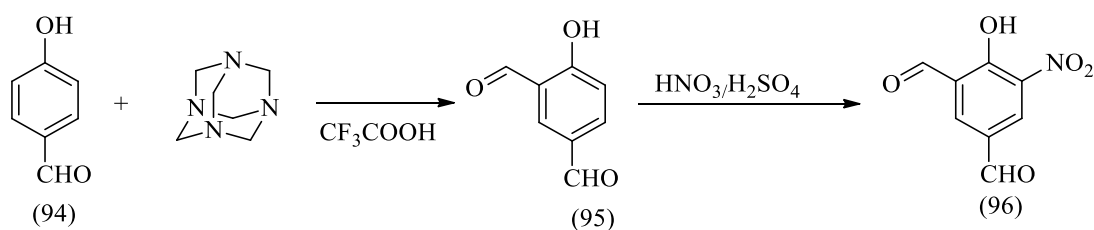
تهیه ی ۴-هیدروکسی-۵-نیتروایزوفتال آلدهید (۹۶) در دو مرحله انجام شد. ابتدا از واکنش ۴-

هیدروکسی بنز آلدهید (۹۴) با هگزامتیلن تترامین در حلال تری فلئورواستیک اسید گلاسیال، ترکیب ۵-

فرمیل-۲-هیدروکسی بنز آلدهید (۹۵) تهیه شد و در اتانول نوبلور شد. در مرحله ی بعد ترکیب (۹۵) در

محیط $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ نیترودار شد و ترکیب ۴-هیدروکسی-۵-نیتروایزوفتال آلدهید (۹۶) بدست آمد

(طرح ۱۳-۲). برای خالص سازی، محصول در اتانول نوبلور شد.

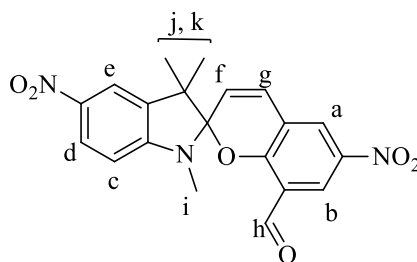


طرح ۱۳-۲: سنتز ۴-هیدروکسی-۵-نیتروایزوفتال آلدهید

¹ 2-Hydroxy-5-Nitroisophthalaldehyde

۲-۳-۲- بررسی خواص طیفی مشتقات جدید ۱',۳',۳'-تری متیل اسپيرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۹۴-۹۷)

۲-۳-۲-۱- بررسی خواص طیفی ترکیب ۱',۳',۳'-تری متیل-۸-فرمیل-۵',۶-دی-نیترو اسپيرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۹۴)



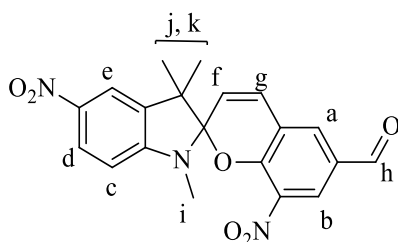
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۴۷ و ۴۸) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه دیاستروتوپیک متیل (موقعیت‌های ز و ک) در $1/31$ ppm و $1/41$ ppm به صورت یک‌تایی و هرکدام با سطح زیر پیک سه پروتون و پروتون‌های گروه متیل متصل به اتم نیتروژن، موقعیت i در $2/96$ ppm به صورت یک‌تایی و سطح زیر پیک سه هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون آلکنی موقعیت f در $6/02$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 12 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون موقعیت c در $6/63$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 9 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های موقعیت g در $7/12$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 12 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت e در $8/02$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 3 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های موقعیت‌های a و d در ناحیه‌ی $8/25$ ppm به صورت چندتایی و سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون موقعیت b در $8/60$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 3 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شوند. و پروتون آلدهیدی، موقعیت h در $10/15$ ppm به صورت یک‌تایی و سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۴۹) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلدهیدی واکنش نکرده در $185/98$ ppm مشاهده می‌شود. مجموعاً تعداد ۲۰ پیک

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ آن مشاهده می‌شود که با تعداد کربن‌ها در این ترکیب مطابقت دارد.

در طیف FT-IR این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۵۰) که به‌صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3072 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2925 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. جذب کششی C-H آلدهیدی در 2869 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C=O آلدهید واکنش نکرده در 1691 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. جذب کششی پیوند C=C آلکینی در 1650 cm^{-1} و جذب‌های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به گروه نیترو در 1529 cm^{-1} و 1320 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۲-۲-۳-۲- بررسی خواص طیفی ترکیب ۱',۳',۳'-تری‌متیل-۶-فرمیل-۸,۵'-دی-نیتروواسپیرو[۲,۲-اِندولین] (۹۵)



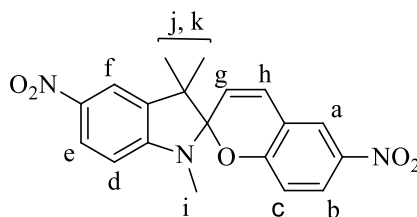
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۵۱ و ۵۲) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه دیاستروتوپیک متیل (موقعیت‌های j و k) در $1/29\text{ ppm}$ و $1/45\text{ ppm}$ به صورت یک‌تایی و هرکدام با سطح زیر پیک سه پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون‌های گروه متیل متصل به اتم نیتروژن، موقعیت i در $2/92\text{ ppm}$ به صورت یک‌تایی و سطح زیر پیک سه هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون آلکینی موقعیت f در $6/00\text{ ppm}$ به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 12 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون موقعیت c در $6/61\text{ ppm}$ به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 9 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های موقعیت g در $7/13\text{ ppm}$ به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 12 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت a در $7/91\text{ ppm}$ به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 3 Hz و سطح

زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت e در ۸/۰۰ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۳ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت d در ۸/۲۲ ppm به صورت دوتایی دوتایی با ثابت‌های جفت شدن ۹ Hz و ۳ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت b در ۸/۲۷ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۳ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده‌اند. و پروتون آلدهیدی، موقعیت h در ۹/۹۳ ppm به صورت یک‌تایی و سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۵۳) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلدهیدی واکنش نکرده در ۱۸۸/۵۳ ppm مشاهده می‌شود. مجموعاً تعداد ۲۰ پیک در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ آن مشاهده می‌شود که با تعداد کربن‌ها در این ترکیب مطابقت دارد.

در طیف FT-IR این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۵۴) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3072 cm^{-1} و 3064 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2931 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. جذب کششی C-H آلدهیدی در 2827 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O آلدهید واکنش نکرده در 1695 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=C آلکنی در 1643 cm^{-1} و جذب‌های کششی نامتقارن و متقارن گروه نیترو در 1509 cm^{-1} و 1322 cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

۲-۲-۳-۲- بررسی خواص طیفی ترکیب ۱',۳',۵'-تری‌متیل-۶-دی‌نیتروواسپیرو[کرومن-۲-۲،۲-ایندولین] (۹۶)،



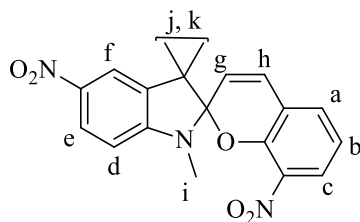
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۵۵ و ۵۶) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه دیاستروتوپیک متیل (موقعیت‌های z و k) در ۱/۲۶ ppm و ۱/۳۸ ppm به صورت یک‌تایی و هر کدام با سطح زیر پیک سه پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون‌های گروه متیل متصل به اتم نیتروژن،

موقعیت i در ۲/۹۰ ppm به صورت یک‌تایی و سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون آلکنی موقعیت g در ۵/۹۸ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۱۲/۰۰ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شوند. پروتون موقعیت d در ۶/۵۸ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۹ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت c در ۶/۸۳ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۹ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون آلکنی موقعیت h در ۷/۰۴ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۱۲ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت f در ۷/۹۹ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۳ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده‌اند پروتون‌های موقعیت‌های a و b در ناحیه‌ی ۸/۱۱ - ۸/۰۷ ppm به صورت چندتایی و سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون موقعیت e در ۸/۲۳ ppm به صورت دوتایی‌دوتایی با ثابت‌های جفت شدن ۹ Hz و ۳ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۵۷) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، مجموعاً تعداد ۱۹ پیک در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ آن مشاهده می‌شود که با تعداد کربن‌ها در این ترکیب مطابقت دارد.

در طیف FT-IR این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۵۸) که به‌صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3068 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2969 cm^{-1} و 2925 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. جذب کششی پیوند C=C آلکنی در 1648 cm^{-1} و جذب‌های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به گروه نیترو در 1504 cm^{-1} و 1326 cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

۲-۳-۲-۴- بررسی خواص طیفی ترکیب ۱', ۳', ۳'-تری‌متیل-۸،۵'-دی‌نیتروواسپیرو[کرومن-۲، ۲'-ایندولین] (۹۷)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۵۹ و ۶۰) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه دیاستروتوپیک متیل (موقعیت‌های j و k) در ۱/۲۶ ppm و ۱/۴۴ ppm به صورت یک‌تایی و هر کدام با سطح زیر پیک سه پروتون و پروتون‌های گروه متیل متصل به اتم نیتروژن، موقعیت i در ۲/۸۹ ppm به صورت یک‌تایی و سطح زیر پیک سه هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون آلکنی موقعیت g در ۵/۸۷ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۱۰/۵ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون موقعیت d در ۶/۵۵ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۹ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت b در ۶/۹۸ ppm به صورت سه تایی با ثابت جفت‌شدن ۷/۵ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون آلکنی موقعیت h در ۷/۰۳ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۱۰/۵ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون موقعیت a در ۷/۳۵ ppm به صورت دوتایی دوتایی با ثابت‌های جفت‌شدن ۷/۵ Hz و ۱/۵ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های c در ۷/۷۴ ppm به صورت دوتایی دوتایی با ثابت‌های جفت‌شدن ۹ Hz و ۱/۵ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت f در ۷/۹۸ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۳ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون موقعیت e در ۸/۲۰ ppm به صورت دوتایی دوتایی با ثابت‌های جفت‌شدن ۹ Hz و ۳ Hz و سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۶۱) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، مجموعاً تعداد ۱۹ پیک در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ آن مشاهده می‌شود که با تعداد کربن‌ها در این ترکیب مطابقت دارد.

در طیف FT-IR این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۶۲) که به‌صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب

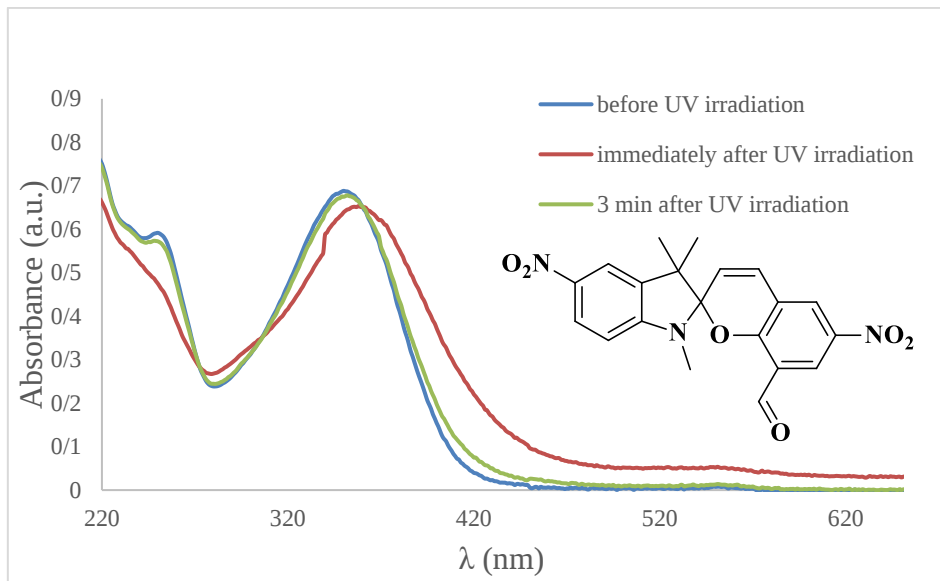
کششی مربوط به پیوندهای C-H غیراشباع در 3068 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2971 cm^{-1} و 2925 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. جذب کششی پیوند C=C آلکنی در 1652 cm^{-1} و جذب‌های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به گروه نیترو در 1521 و 1322 cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

۲-۳-۳- بررسی خواص فوتوکرومیک مشتقات جدید ۱،۳،۳'-تری‌متیل‌اسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۹۴-۹۷)

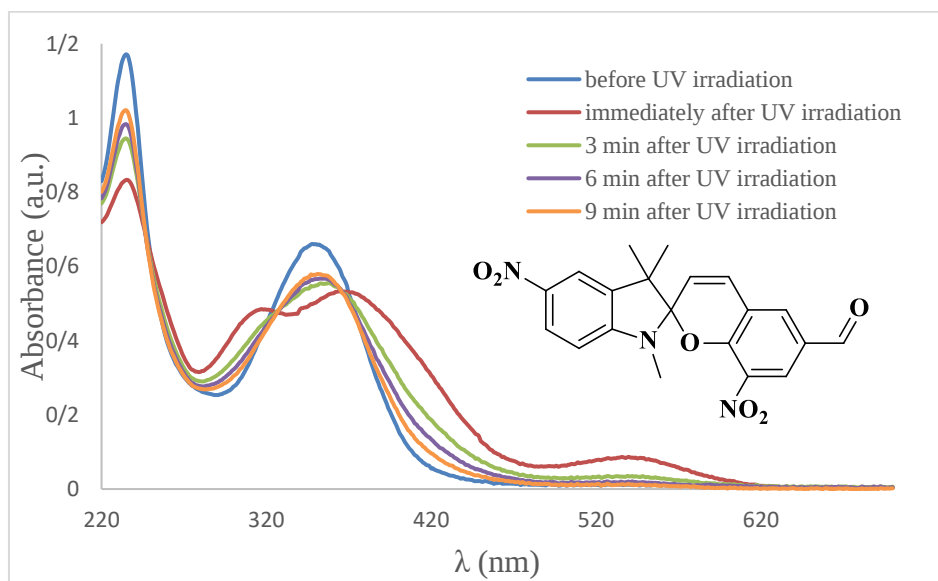
در سال‌های اخیر، مشتقات اسپروپیران از معروف‌ترین ترکیبات فوتوکرومیک بوده‌اند که مورد توجه بسیاری از شیمی‌دانان قرار گرفته‌اند. محرک‌های مختلف خارجی از جمله پرتو فرابنفش، دما، اسیدها و بازها و یونهای فلزی می‌توانند موجب ایزومری شدن فرم حلقه‌بسته‌ی اسپروپیران (SP) به فرم مروسیانین حلقه باز (MC) شوند. در این کار پژوهشی تأثیر تابش پرتو فرابنفش بر ایزومری شدن SP به MC و همچنین تأثیر گروه‌های کشنده‌ی الکترون مانند استخلافات نیترو و فرمیل بر این ایزومری شدن مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. بدین منظور، محلول‌های رقیق (0.05 میلی‌مولار) از ترکیبات (۹۳-۹۷) در حلال متانول تهیه شد. این محلول‌ها به مدت 10 دقیقه در معرض تابش پرتو فرابنفش ($360-400$ نانومتر) قرار گرفتند که باعث تغییر رنگ محلول‌ها شد. در طیف‌های UV-Vis مربوط به محلول ترکیبات (۹۴-۹۷)، قبل از تابش پرتو فرابنفش در ناحیه‌ی مرئی، نوار جذبی مشاهده نمی‌شود (به ترتیب شکل ۲-۱۶ تا ۲-۱۹).

طیف UV-Vis محلول این ترکیبات پس از قرار گرفتن در معرض تابش پرتو فرابنفش نیز بررسی شد. وجود استخلاف نیترو بر روی حلقه‌ی ایندول باعث ناپایداری در فرم MC می‌شود. با این حال، حضور همزمان استخلاف‌های نیترو و آلدهید روی حلقه‌ی بنزوپیران باعث ایجاد ثبات بیشتر در فرم MC در ترکیبات ۹۴ و ۹۵ در مقایسه با ترکیبات ۹۶ و ۹۷ می‌شود. زمان تاخیر بازگشت برای ترکیبات ۹۴ و ۹۵ پس از تابش UV مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج نشان می‌دهد که مقادیر λ_{max} برای ترکیبات ۹۴ و ۹۵ پس از ۳

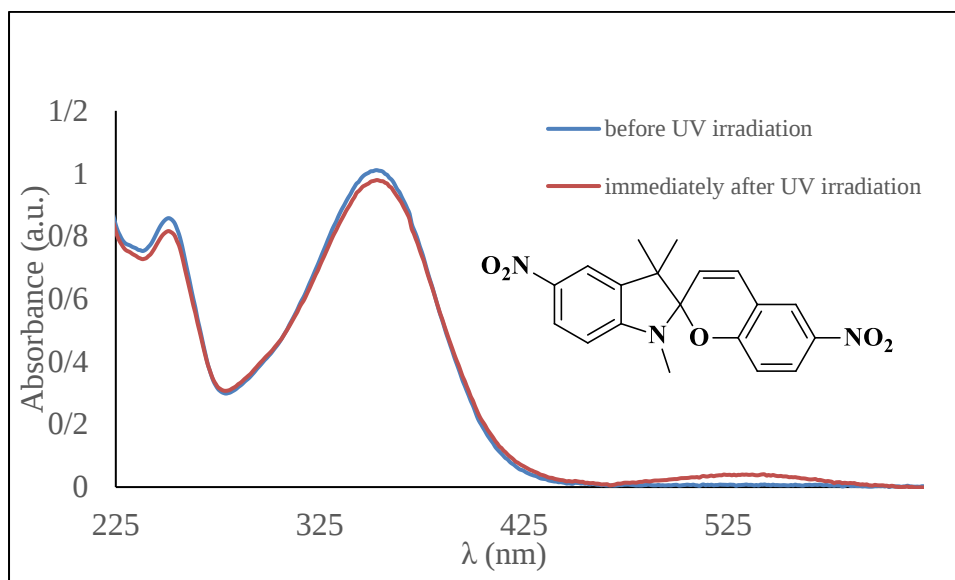
دقیقه به مقادیر قبلی خود بازگشتند (قبل از تابش UV).



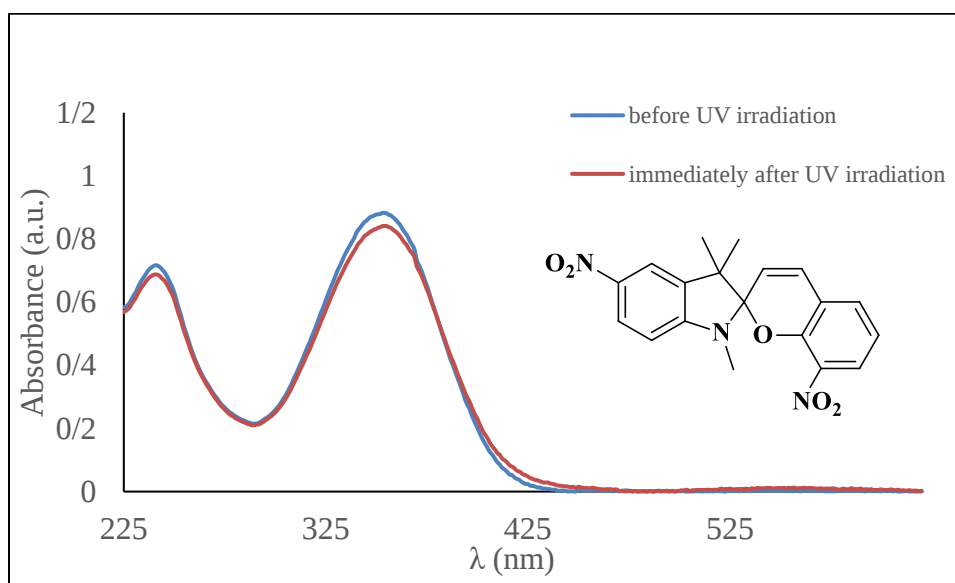
شکل ۲-۱۶: طیف UV-Vis ترکیب ۳،۳،۱'-تری متیل-۸-فرمیل-۶،۵'-دی نیترو اسپیرو [کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۹۴) در حلال متانول قبل و بعد از تابش UV



شکل ۲-۱۷: طیف UV-Vis ترکیب ۳،۳،۱'-تری متیل-۸-فرمیل-۶،۵'-دی نیترو اسپیرو [کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۹۵) در حلال متانول، قبل و بعد از تابش UV



شکل ۲-۱۸: طیف UV-Vis ترکیب ۳',۳'',۱'-تری متیل-۶-دی نیترو واسپیرو[کرومن-۲',۲-ایندولین] (۹۶) در حلال متانول، قبل و بعد از تابش UV

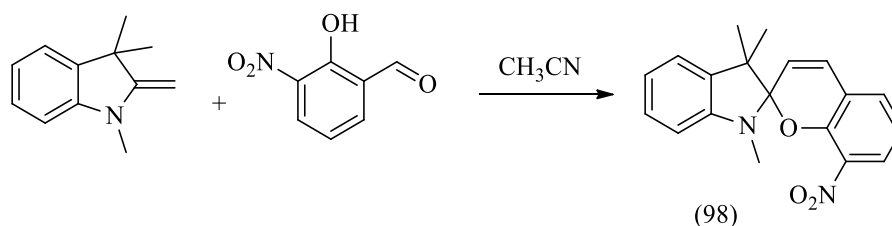


شکل ۲-۱۹: طیف UV-Vis ترکیب ۳',۳'',۱'-تری متیل-۸-دی نیترو واسپیرو[کرومن-۲',۲-ایندولین] (۹۷) در حلال متانول، قبل و بعد از تابش UV

نمودار جذب ترکیب ۹۴ بعد از ۳ دقیقه و ترکیب ۹۵، بعد از ۹ دقیقه کاملاً شبیه طیف UV-Vis قبل از تابش پرتو فرابنفش شد. با توجه به این که طیف UV-Vis ترکیبات ۹۴ و ۹۵ پس از تابش پرتو فرابنفش

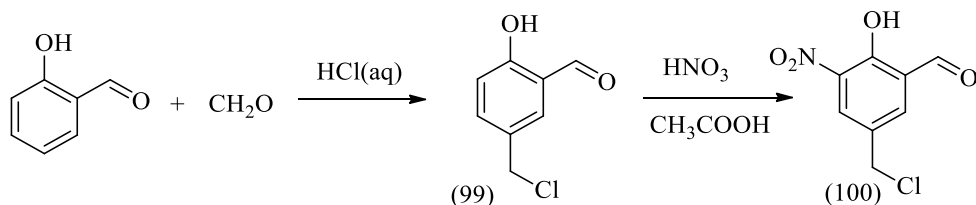
در مقایسه با ترکیبات ۹۶ و ۹۷ بیشتر تغییر کرد. می‌توان گفت که ترکیبات ۹۴ و ۹۵ فرم MC پایدارتری دارند. بار منفی فنولات به دلیل وجود استخلاف‌های الکترون‌کشنده‌ی نیترو و آلدهید در بخش بنزوپیران پایدار می‌شود که موجب ثبات بیش‌تر فرم MC می‌شود. وجود تنها یک استخلاف الکترون‌کشنده‌ی نیترو در بخش بنزوپیران در ترکیبات ۹۶ و ۹۷ نمی‌تواند فرم MC را به اندازه‌ی ترکیبات ۹۴ و ۹۵ پایدار کند و در طیف UV-Vis این ترکیبات (شکل ۲-۱۸ و شکل ۲-۱۹) کاملاً مشهود است که طیف جذبی این ترکیبات پس از تابش پرتو فرابنفش تغییری چشمگیری نکرد که می‌تواند نشان‌دهنده‌ی ناپایداری فرم MC این ترکیبات (۹۶ و ۹۷) نسبت به ترکیبات ۹۴ و ۹۵ باشد.

۲-۴- سنتز ترکیب ۱',۳',۳'-تری‌متیل-۸-نیتروواسپیرو[کرومن-۲,۲'-ایندولین] و بررسی خواص فوتوکرومیک آن در حالت‌های کریستال، مخلوط با پلی‌استیرن و در حالت متصل شده به پلی‌استیرن از طریق پیوند کووالانسی
در این کار پژوهشی ترکیب ۱',۳',۳'-تری‌متیل-۸-نیتروواسپیرو[کرومن-۲,۲'-ایندولین] از واکنش ۳-نیتروسالیسیل آلدهید و ۱-تری‌متیل-۲-متیلین‌ایندولین در حلال استونیتریل تهیه شد (طرح ۲-۱۴). محصول در اتانول نوبلور شد.



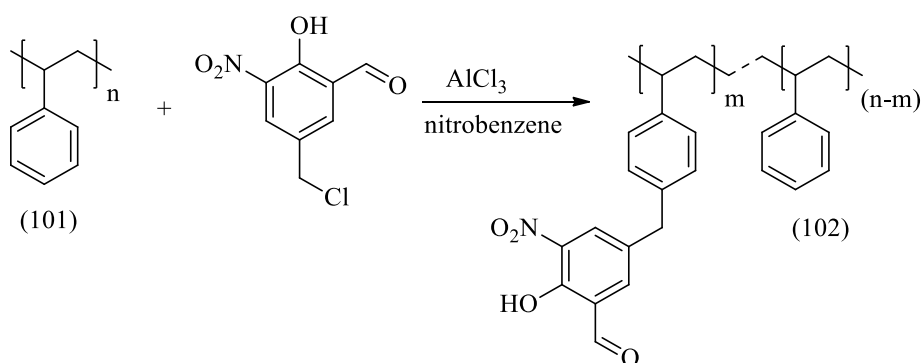
طرح ۲-۱۴: سنتز ترکیب ۱',۳',۳'-تری‌متیل-۲-متیلین‌ایندولین

در بخش دیگری از این پروژه، ابتدا ترکیب ۳-نیترو-۵-(کلرومتیل)سالیسیل آلدهید (۱۰۰) تهیه شد [۱۵۱-۱۵۵] (طرح ۲-۱۵).



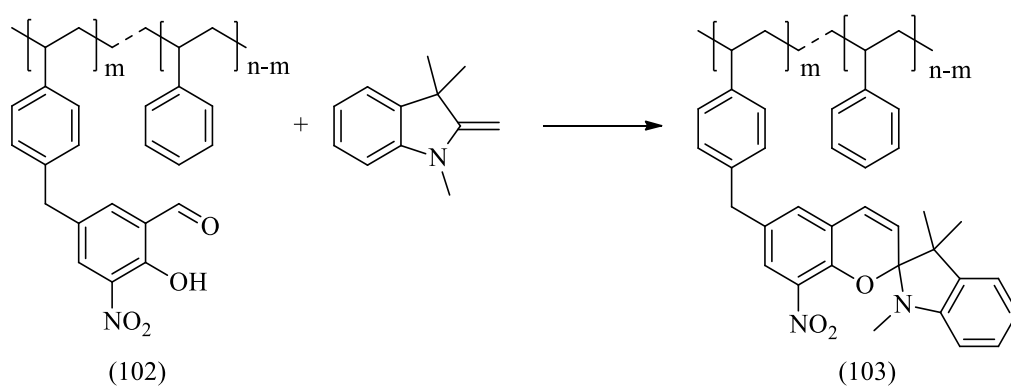
طرح ۱۵-۲: سنتز ترکیب ۳-نیترو-۵-(کلرومتیل)سالیسیل آلدهید

در ادامه، در اثر واکنش پلی استیرن با ۳-نیترو-۵-(کلرومتیل)سالیسیل آلدهید در حضور $AlCl_3$ در حلال نیتروبنزن، پلی استیرن دارای گروه عاملی ۳-نیتروسالیسیل آلدهید سنتز شد (طرح ۱۶-۲).



طرح ۱۶-۲: سنتز پلی استیرن عامل دار شده با ۳-نیتروسالیسیل آلدهید

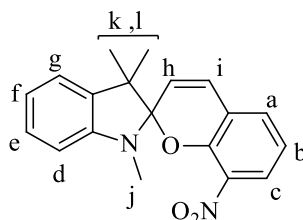
از واکنش ترکیب ۱، ۳، ۳-تری متیل-۲-متیلن ایندولین با پلی استیرن عامل دار شده با ۳-نیتروسالیسیل آلدهید (۱۰۲) در حلال تولوئن، پلی استیرن دارای گروه عاملی اسپروپیران (ترکیب ۱۰۳) سنتز شد (طرح ۱۷-۲).



طرح ۱۷-۲: سنتز پلی استیرن دارای گروه عاملی اسپروپیران

۲-۴-۱- بررسی خواص طیفی ترکیب ۱',۳',۳-تری متیل-۸-نیتروواسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۹۸) و پلی استیرن عامل دار شده (۱۰۲ و ۱۰۳)

۲-۴-۱-۱- بررسی خواص طیفی ترکیب ۱',۳',۳-تری متیل-۸-نیتروواسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۹۸)



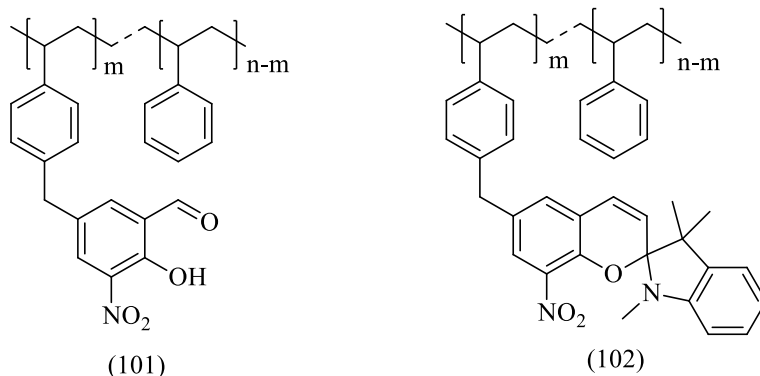
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۶۳ و ۶۴) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه دیاستروتوپیک متیل (موقعیت‌های k و l) در $1/26$ ppm و $1/42$ ppm به صورت یک‌تایی و هر کدام با سطح زیر پیک سه پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون‌های گروه متیل متصل به اتم نیتروژن، موقعیت j در $2/80$ ppm به صورت یک‌تایی و سطح زیر پیک سه هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون آلکنی موقعیت h در $5/91$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 12 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون موقعیت d در $6/59$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 6 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون‌های موقعیت b و f در ناحیه‌ی $6/93$ - $6/88$ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌شوند. پروتون آلکنی موقعیت i در $6/97$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 12 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت g در $7/12$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 6 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون موقعیت e در $7/22$ ppm به صورت سه تایی با ثابت جفت‌شدن 6 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون موقعیت a در $7/31$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 6 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون موقعیت c در $7/71$ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن 6 Hz و سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۶۵) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است،

مجموعاً تعداد ۱۹ پیک در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ آن مشاهده می‌شود که با تعداد کربن‌ها در این ترکیب مطابقت دارد.

در طیف FT-IR این ترکیب (پیوست شماره‌ی ۶۶) که به‌صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3060 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2962 cm^{-1} و 2925 cm^{-1} قابل مشاهده هستند. جذب کششی پیوند C=C آلکنی در 1654 cm^{-1} و جذب‌های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به گروه نیترو در 1527 و 1363 cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

۲-۱-۴-۲- بررسی خواص طیفی پلی استیرن عامل‌دار شده (۱۰۱ و ۱۰۲)



در طیف FT-IR ترکیب ۱۰۱ (پیوست شماره‌ی ۶۷) که به‌صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیراشباع در 3062 cm^{-1} و 3023 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2917 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. جذب کششی پیوند C-H آلدهید در 2850 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به C=O آلدهیدی در 1654 cm^{-1} و جذب‌های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به گروه نیترو در 1519 و 1340 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. داده‌های حاصل از آنالیز عنصری این ترکیب نشان می‌دهد که ۷/۲۴ درصد از واحدهای تکرار شونده در این پلیمر دارای گروه عاملی ۳-نیتروسالیسیل آلدهید شده است.

در طیف FT-IR ترکیب ۱۰۲ (پیوست شماره ی ۶۸) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیراشباع در 3033 cm^{-1} و 3027 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2925 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. جذب کششی پیوند آلکینی در 1650 cm^{-1} و جذب‌های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به گروه نیترو در 1533 و 1367 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۲-۴-۲- بررسی خواص فوتوکرومیک ترکیب ۱،۳،۳'-تری‌متیل-۸-نیتروواسپیرو[کرومن-۲،۳'-ایندولین]

همان‌طور که قبلاً گفته شد، ترکیبات اسپروپیران می‌توانند به صورت اسپروپیران حلقه بسته (SP) و مروسیانین حلقه باز (MC) وجود داشته باشند و محرک‌های مختلف خارجی مانند پرتو فرابنفش، یون‌های فلزی و بازها و اسیدها باعث تبدیل این دو فرم به یکدیگر می‌شوند. در این کار پژوهشی اثرات حلال‌های مختلف و تابش پرتو فرابنفش بر ایزومری شدن SP-MC مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور، محلول‌هایی از ترکیب ۱،۳،۳'-تری‌متیل-۸-نیتروواسپیرو[کرومن-۲،۳'-ایندولین] (۱ میلی‌مولار) در حلال‌های مختلف مانند استونیتریل، DMF، متانول و اتانول تهیه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتیگراد در تاریکی نگهداری شد (شکل ۲-۲۰).

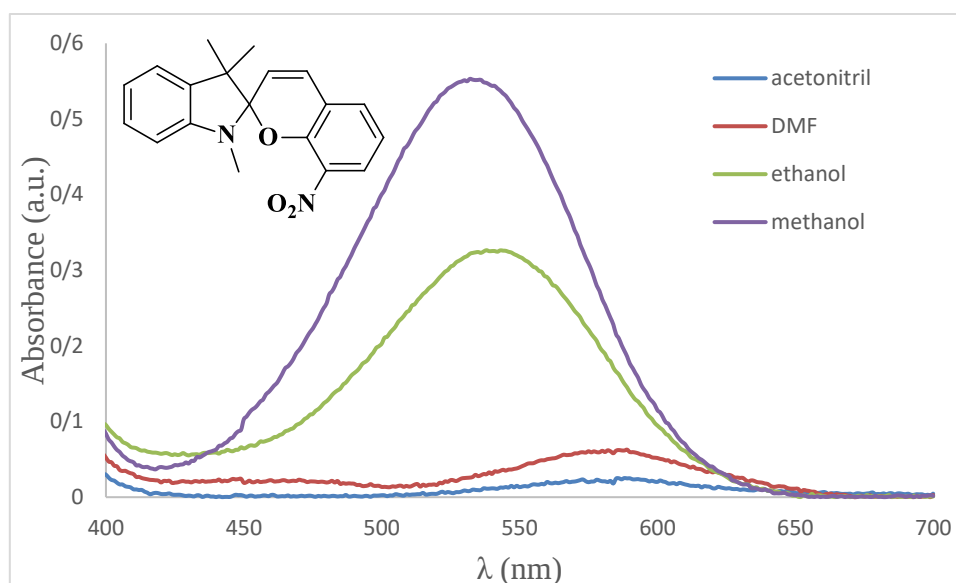


شکل ۲-۲۰: محلول‌هایی از ترکیب ۱،۳،۳'-تری‌متیل-۸-نیتروواسپیرو[کرومن-۲،۳'-ایندولین] (۱ میلی‌مولار) در حلال‌های مختلف مانند استونیتریل، DMF، متانول و اتانول (به ترتیب از چپ به راست)

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود محلول اسپروپیران در استونیتریل کاملاً بی‌رنگ است، در حالی که

محلول آن در DMF آبی کم‌رنگ و در اتانول و متانول بنفش تیره است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که حلال‌های قطبی موجب پایداری فرم حلقه باز MC می‌شوند. حلال‌های قطبی پروتیک مانند متانول و اتانول با تشکیل پیوند هیدروژنی با بخش فنلی MC اثر قوی‌تری بر این پایداری دارند.

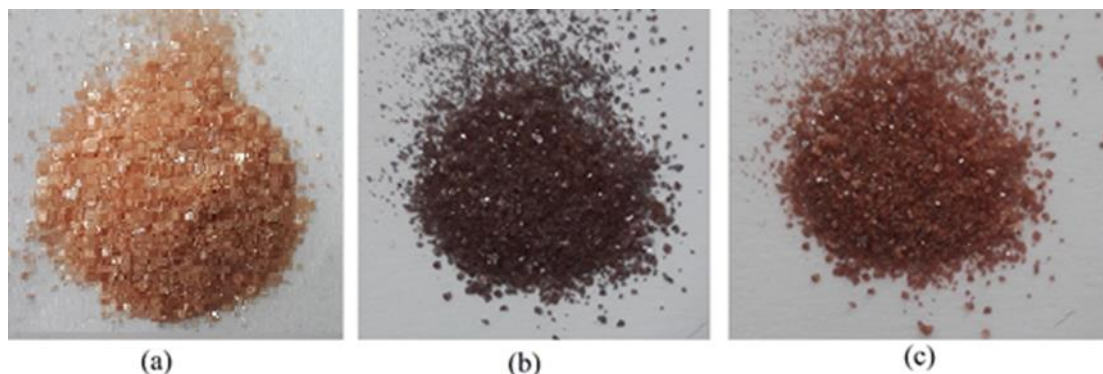
محلول‌های رقیقی از ترکیب ۳',۳',۱'-تری‌متیل-۸-نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۰/۱ میلی‌مولار) در حلال‌های مذکور تهیه و طیف‌های UV-Vis آنها مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۲-۲۱).



شکل ۲-۲۱: طیف UV-Vis ترکیب ۳',۳',۱'-تری‌متیل-۸-نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] در حلال‌های استونیتریل، DMF، اتانول و متانول

طیف UV-Vis این ترکیب بیشترین جذب را در ناحیه مرئی برای محلول‌های متانول و سپس اتانول نشان می‌دهد. همچنین می‌توان گفته که متانول و اتانول بهتر از DMF و استونیتریل موجب پایداری فرم MC می‌شوند و این ترکیب فوتوکرومیک می‌تواند از شدت جذب بالاتری در ناحیه مرئی برخوردار باشد. همچنین رفتار فوتوکرومیک این مشتق اسپروپیران در حالت جامد هم مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ترکیب ۳',۳',۱'-تری‌متیل-۸-نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] در اتانول نوبلور شد و به مدت ۱۰ دقیقه در معرض تابش پرتو فرابنفش (۳۶۰-۴۰۰ نانومتر) قرار گرفت. رنگ بلورها پس از تابش پرتو فرابنفش تیره شد و پس از قرارگرفتن در تاریکی (به مدت ۲۴ ساعت) به حالت قبلی خود بازگشت.

(شکل ۲-۲۲).

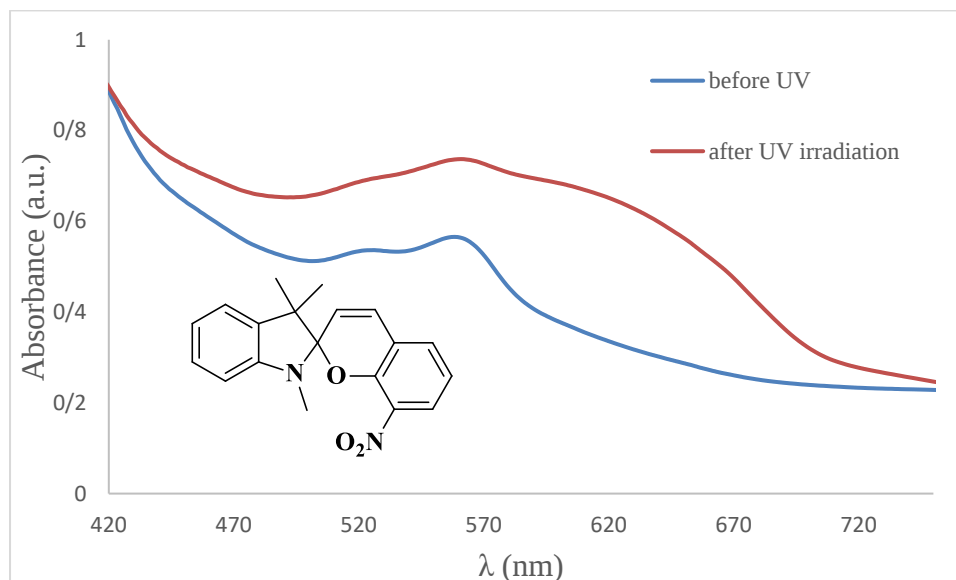


شکل ۲-۲۲: تغییر رنگ بلورهای ترکیب ۳',۳',۱'-تری متیل-۸-نیتروآسپیرو[کرومن-۲,۲'-ایندولین]: قبل از تابش پرتو UV (a)، پس از تابش پرتو UV (b) و پس از قرار گرفتن در تاریکی به مدت ۲۴ ساعت (c)

بررسی طیف UV-Vis حالت جامد ترکیب ۳',۳',۱'-تری متیل-۸-نیتروآسپیرو[کرومن-۲,۲'-ایندولین]

(شکل ۲-۲۳) نشان می‌دهد که پس از تابش پرتو فرابنفش، جذب در ناحیه‌ی مرئی به دلیل تبدیل فرم

SP به فرم MC افزایش می‌یابد.

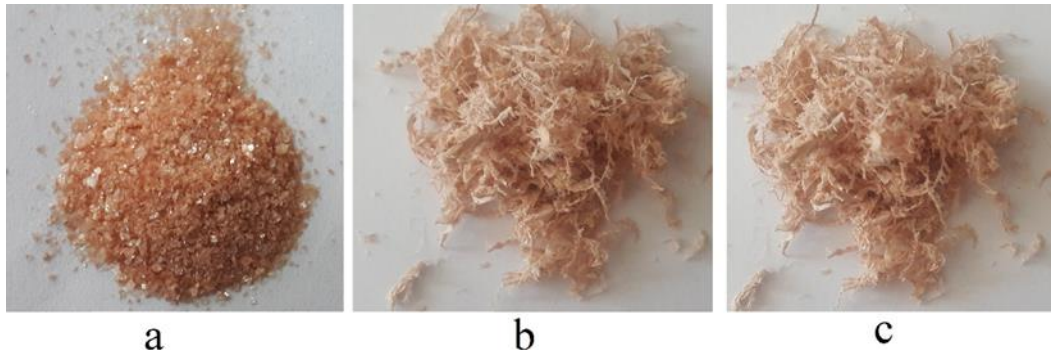


شکل ۲-۲۳: طیف UV-Vis ترکیب ۳',۳',۱'-تری متیل-۸-نیتروآسپیرو[کرومن-۲,۲'-ایندولین] در حالت جامد، قبل و بعد از تابش پرتو UV

خواص فوتوکرومیک پلی‌استیرن عامل‌دار شده با این مشتق اسپروپیران نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

برای این منظور، پلی‌استیرن عامل‌دار شده با این مشتق اسپروپیران (۱۰۲) به مدت ۱۰ دقیقه در معرض

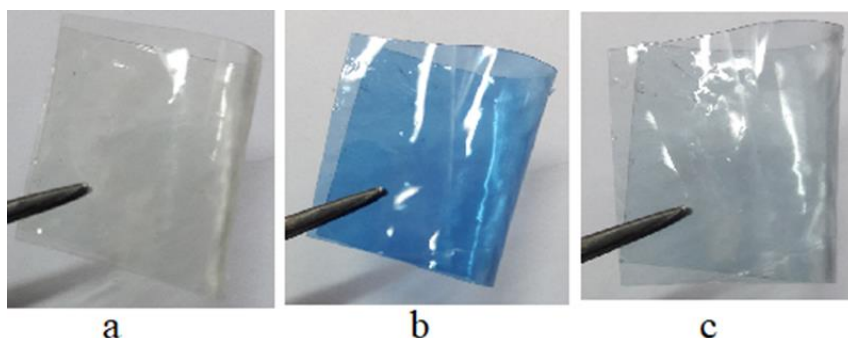
تابش پرتو UV (۴۰۰-۳۶۰ نانومتر) قرار گرفت. اما برخلاف انتظار، رنگ پلی استیرن عامل دار شده با این مشتق اسپروپیران تغییر نکرد (شکل ۲-۲۴).



شکل ۲-۲۴: تاثیر تابش پرتو فرابنفش بر ترکیب ۱۰۲: بلورهای ترکیب ۱،۳،۳'-تری متیل-۸-نیترو اسپرو [کرومن-۲،۲-ایندولین] (a)، ترکیب ۱۰۲ قبل از تابش UV (b) و بعد از تابش UV (c)

همچنین میزان جذب در طیف UV-Vis در ناحیه ی مرئی افزایش پیدا نکرد. از آنجا که ترکیب ۱،۳،۳'-تری متیل-۸-نیترو اسپرو [کرومن-۲،۲-ایندولین] در حالت جامد نیز خواص فوتوکرومیک از خود نشان داد، این رفتار ترکیب ۱۰۲ غیرمنتظره بود.

سرانجام اثر تابش پرتو فرابنفش بر روی مخلوطی از پلی استیرن و ترکیب ۱،۳،۳'-تری متیل-۸-نیترو اسپرو [کرومن-۲،۲-ایندولین] مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. برای این منظور، یک فیلم نازک از مخلوط پلی استیرن و اسپروپیران تهیه شد و به مدت ۱۰ دقیقه در معرض تابش پرتو UV (۴۰۰-۳۶۰ نانومتر) قرار گرفت (شکل ۲-۲۵).

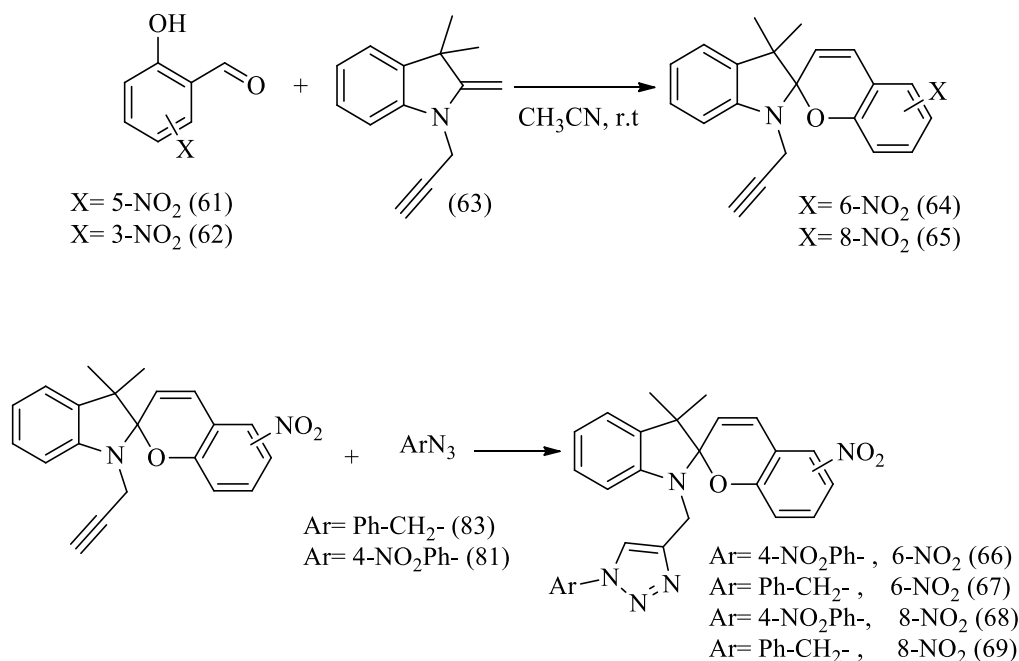


شکل ۲-۲۵: فیلم نازک از مخلوط پلی استیرن و اسپروپیران قبل از تابش پرتو UV (a)، پس از تابش پرتو UV (b) و بعد از ۲ ساعت قرار گرفتن در تاریکی (c)

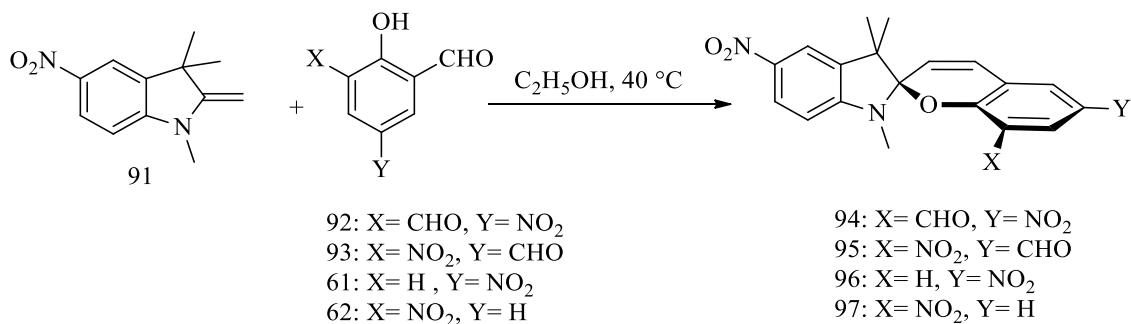
همان‌طور که در شکل (۲-۲۵) دیده می‌شود، پس از قرار گرفتن در معرض تابش پرتو فرابنفش، رنگ فیلم نازک آبی شد و پس از ۲ ساعت تاریکی به حالت بی‌رنگ اصلی خود بازگشت. می‌توان گفت که در فیلم نازک مخلوط پلی‌استیرن و اسپروپیران، مولکول اسپروپیران به راحتی به فرم MC تبدیل می‌شود. اما در پلی‌استیرن عامل‌دار شده با مولکول اسپروپیران، از آنجایی که فرم قطبی MC با محیط غیرقطبی پلی‌استیرن سازگار نیست، این مشتق اسپروپیران به راحتی به این فرم قطبی تبدیل نمی‌شود. در مخلوط پلی‌استیرن-اسپروپیران، به دلیل تجمع مولکول‌های کروموفور در بافت پلیمر، شرایط مناسب برای تشکیل فرم قطبی MC ایجاد شده و رفتار فوتوکرومیک مشاهده می‌شود.

۲-۵- نتیجه‌گیری

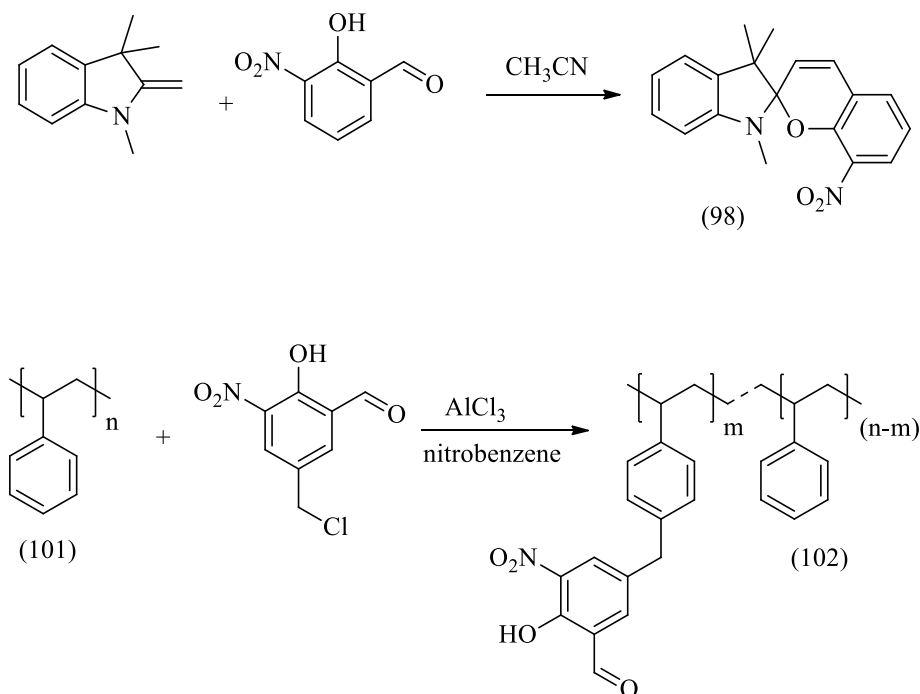
این پژوهش در سه بخش انجام شد و مشتقات جدیدی از ترکیبات فوتوکرومیک از خانواده‌ی اسپروپیران‌ها سنتز شد. در بخش اول مشتقات جدید فوتوکرومیک اسپروپیران دارای آلکین انتهایی و مشتقات دارای ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های متصل شده به این سیستم‌های فوتوکرومیک در حضور CuI و سدیم-آسکوربات سنتز شد و خواص فوتوکرومیک این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت.

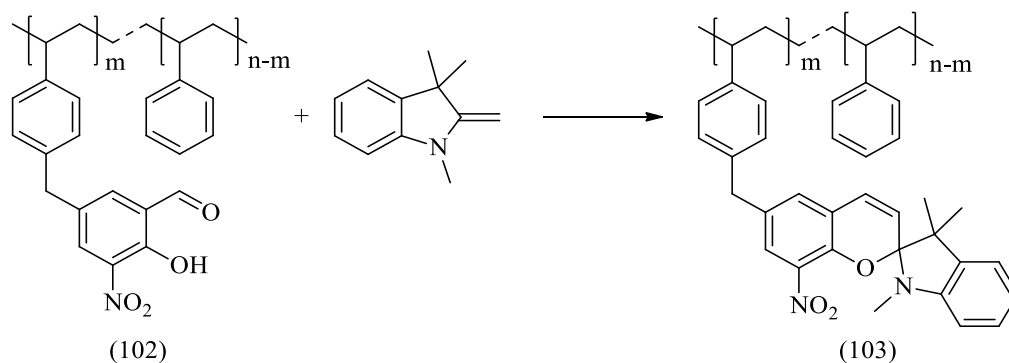


در بخش دوم، تعدادی از مشتقات جدید ۳،۳،۱'-تری‌متیل‌اسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] که دارای گروه‌های الکترون‌کشنده‌ی نیترو و فرمیل بودند سنتز شد و اثر این گروه‌های الکترون‌کشنده بر روی خواص فتوکرومیک این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت.



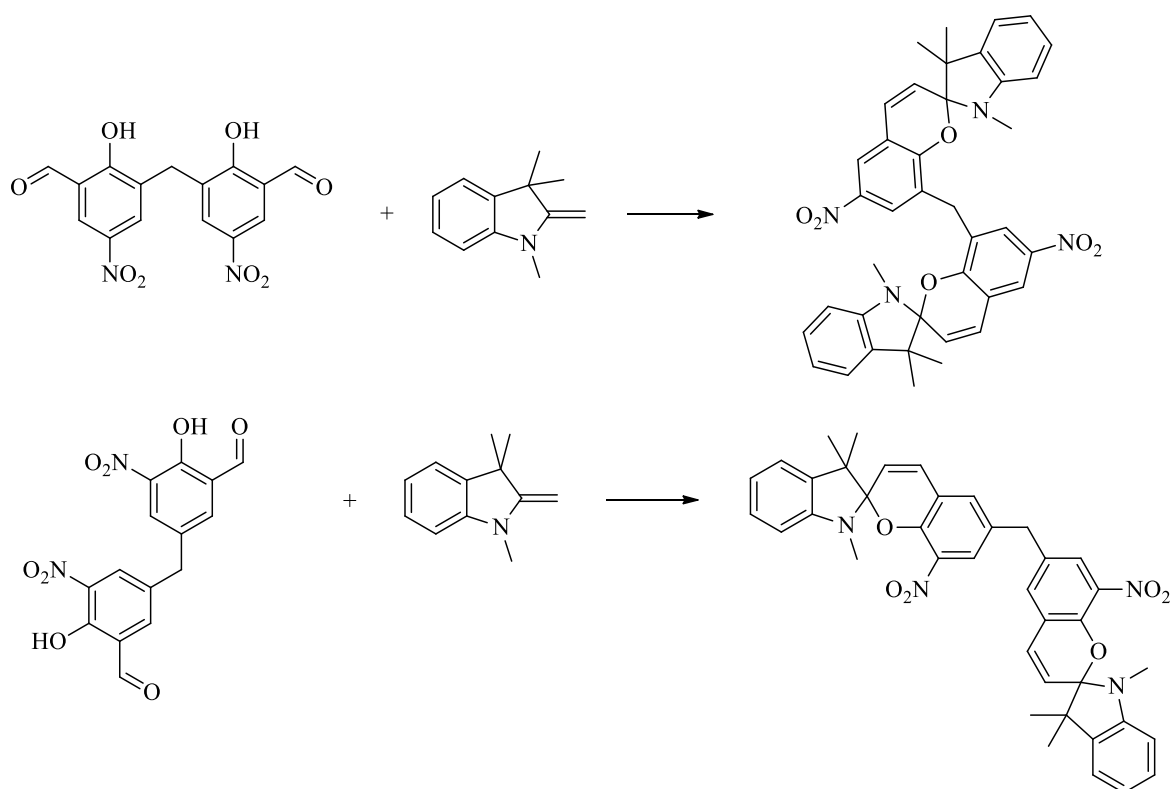
در بخش سوم، ترکیب ۳،۳،۱'-تری‌متیل-۸-نیتروواسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] سنتز شد و خواص فتوکرومیک آن در حلال‌های مختلف و همچنین در حالت بلوری مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین خواص فتوکرومیک این ترکیب در حالت مخلوط با پلی‌استیرن و همچنین در حالتی که با پیوند کوالانسی به پلی‌استیرن متصل بود مورد بررسی قرار گرفت.



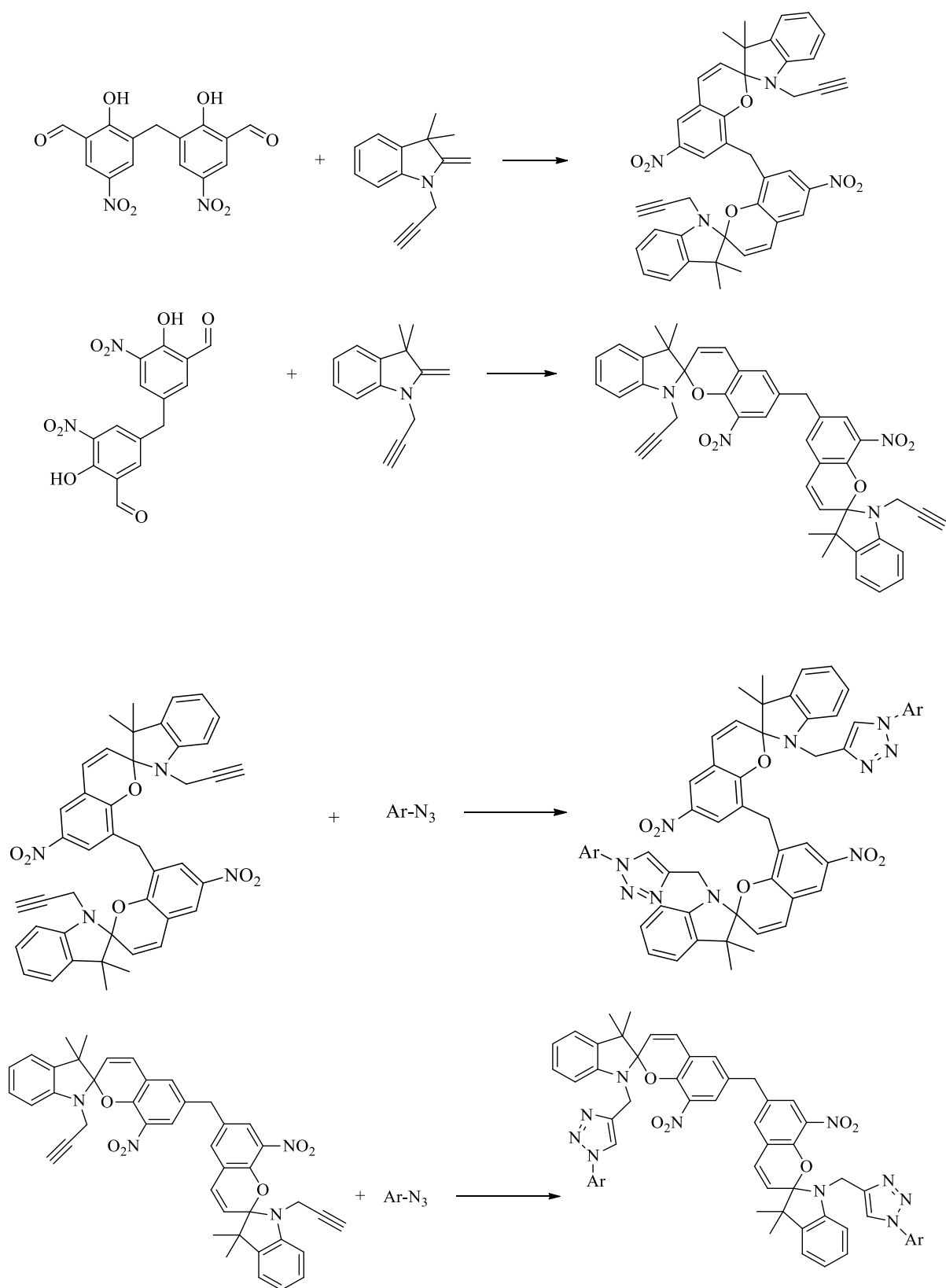


پیشنهاد برای کارهای آینده

۱- سنتز بیس اسپروپیران‌هایی که توسط یک گروه متیلن از یکدیگر جدا شده‌اند و بین آنها ارتباط الکترونی وجود ندارد و احتمالاً خواص فتوکرومیک دو اسپروپیران مستقل از یکدیگر خواهد بود.

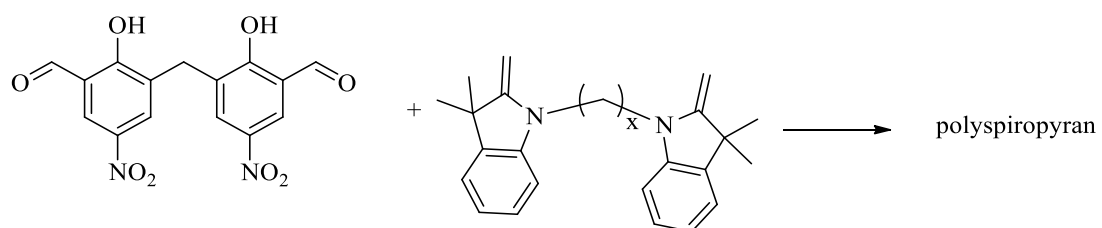
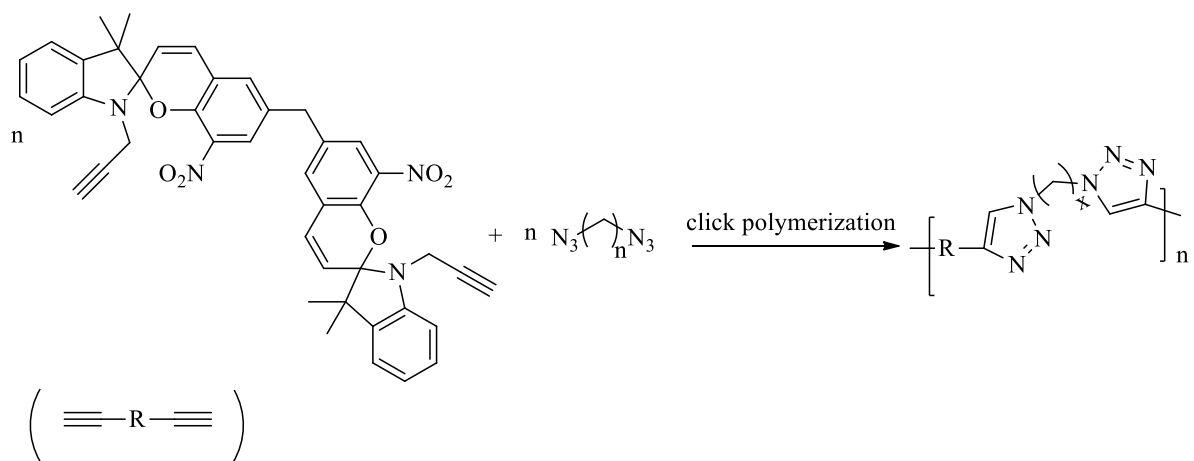
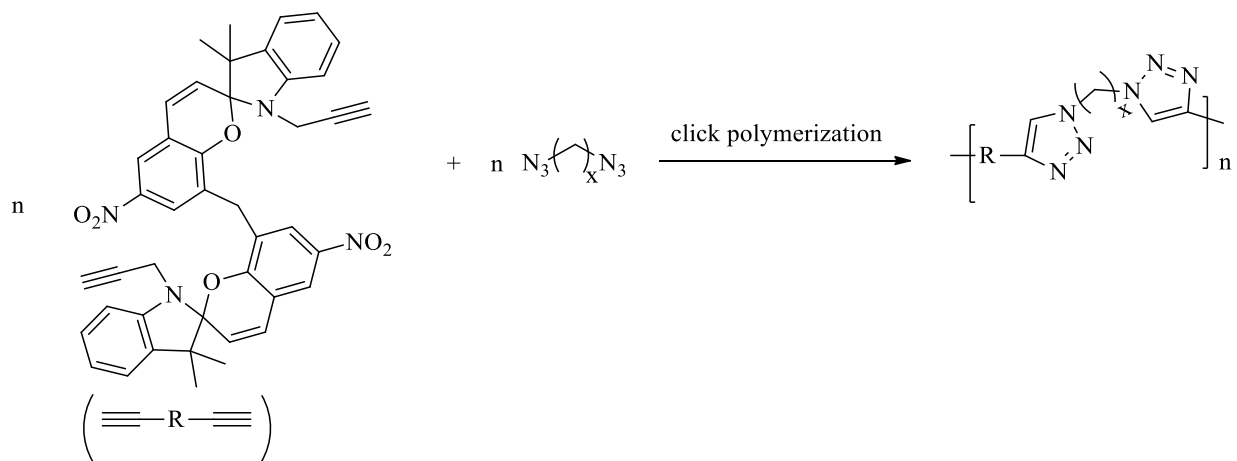


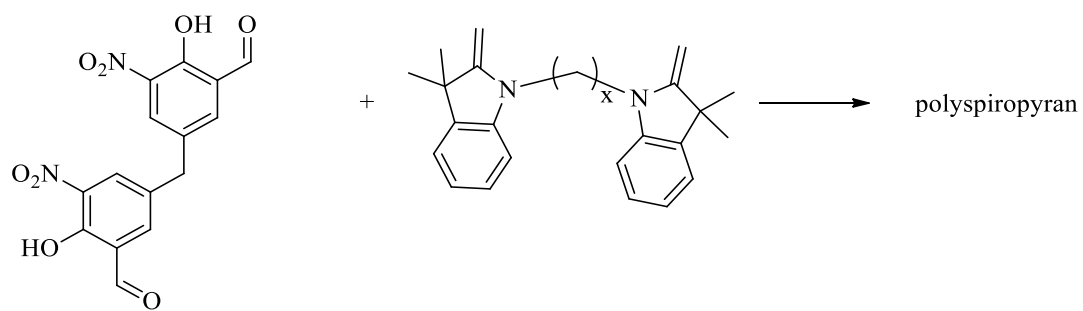
۲- سنتز بیس اسپروپیران‌هایی که دارای گروه آلکین انتهایی هستند و توسط یک گروه متیلن از یکدیگر جدا شده‌اند. بررسی واکنش کلیک این دسته از ترکیبات با آریل و آلکیل آزیدها.



۳- بررسی سنتز و خواص فوتوکرومیک پلیمرهایی که زنجیر اصلی این پلیمرها از واحدهای تکرارشونده‌ی

اسپیروپیران تشکیل شده‌اند و احتمالا علاوه بر خواص فوتوکرومیک دارای خواص مکانوکرومیک هم خواهند بود.





فصل ۳ قسمت تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

رزونانس مغناطیس هسته‌ای $^1\text{H-NMR}$ با میدان ۳۰۰ MHz و $^{13}\text{C-NMR}$ با قدرت ۷۵ MHz به وسیله‌ی بخش آنالیز دستگاهی پژوهشکده بوعلی مشهد انجام شده است. چندگانگی رزونانس مغناطیس هسته‌ای به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه تایی (t)، چندتایی (m) مشخص شده‌اند. از (TMS) به عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است. طیف‌های مادون قرمز (IR)، با استفاده از دستگاه IR Spectrometer 470 Shimadzu ثبت شده‌اند. طیف‌های ترکیبات به صورت قرص KBr گرفته شده است. فرکانس‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) می‌باشند. نقطه‌ی ذوب ترکیبات با استفاده از دستگاه Bamstead / Electrothermal اندازه‌گیری شده است.

۳-۲- مواد اولیه

مواد اولیه شیمیایی از شرکت‌های تجاری فلوکا و مرک خریداری شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از صفحه‌های سیلیکاژل کنترل شده و ترکیبات به وسیله‌ی تابش‌دهی با نور فرا بنفش (UV) مشاهده شدند. فرآورده‌های تهیه شده به وسیله‌ی نوبلور کردن خالص‌سازی شدند.

۳-۳- تهیه‌ی ۱-توسیل-۲-پروپین

در یک بالون ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۳۸ گرم (۰/۲ مول) پاراتولون سولفونیل کلرید در ۱۰۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان حل شد. مخلوط واکنش در حمام یخ قرار گرفت و ۱۶ گرم (۰/۲۷ مول) پروپارژیل الکل در ۵۰ میلی‌لیتر آب سرد رقیق شد و به آرامی به مخلوط واکنش اضافه گردید. ۱۰/۶ گرم سدیم هیدروکسید در ۵۰ میلی‌لیتر آب سرد حل شد و به آرامی (قطره قطره) به مخلوط واکنش اضافه گردید (دمای واکنش از دمای ۵ درجه‌ی سانتیگراد بالاتر نرود). مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم زده شد. فاز آلی به وسیله‌ی قیف دکانتور استخراج شد و با محلول سردی از سدیم کلرید شسته شد. ۳ گرم

سدیم سولفات به فاز آلی اضافه شد و هم زده شد. مخلوط حاصل صاف شد و حلال آن تبخیر شد. ۲۸/۵ گرم (بازده، ۶۸ درصد) مایع روغنی خالص بدست آمد [۱۵۶].

۳-۴- تهیه‌ی ۱-آزیدو-۴-نیتروبنزن

در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۱ گرم (۷ میلی‌مول) ۴-نیتروآنیلین به مخلوطی از ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ و ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط هم زده شد تا محلول شفاف‌ی به دست آمد. مخلوط واکنش در حمام یخ و نمک (NaCl) قرار گرفت تا دمای آن به زیر صفر درجه‌ی سانتیگراد رسید. ۰/۵۵ گرم (۸ میلی‌مول) سدیم نیتريت در ۲ میلی‌لیتر آب مقطر سرد حل شد و طی ۲۰ دقیقه به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت در حمام یخ و نمک هم زده شد. ۰/۹۴ گرم (۱۴ میلی‌مول) سدیم‌آزید در ۲ میلی‌لیتر آب مقطر سرد حل شد و قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت هم زده شد. رسوب زرد حاصل صاف شد و با مقدار کافی آب مقطر سرد شسته شد (۰/۹۵ گرم، ۸۲٪) [۱۵۷، ۱۵۸].

۳-۵- تهیه‌ی (آزیدومتیل) بنزن

۴ میلی‌لیتر بنزیل کلرید (۳۵ میلی‌مول) در مخلوط آب (۵ میلی‌لیتر) و اتانول (۲۵ میلی‌لیتر) حل شد. سپس ۲/۷ گرم سدیم‌آزید (۴۰ میلی‌مول) به مخلوط واکنش اضافه گردید و به مدت ۸ ساعت رفلاکس شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش سرد شد. پس از آن ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن افزوده شد و با دی‌اتیل اتر استخراج شد و فاز اتری با افزودن سدیم سولفات (۱ گرم) خشک شد و صاف شد. پس از تبخیر حلال، ۳/۲ گرم (بازده، ۶۹٪) مایع بی رنگ بنزیل‌آزید به دست آمد [۱۵۹، ۱۶۰].

۳-۶- تهیه‌ی ۲،۳،۴-تری‌متیل-۳H-ایندول

در یک بالون ۱۰۰ میلی‌لیتری ۸/۶ گرم (۰/۱ مول) ایزوپروپیل‌متیل کتون به صورت قطره قطره به ۱۰/۸

گرم (۰/۱ مول) فنیل هیدرازین اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتیگراد هم زده شد. مخلوط واکنش سرد شد و ۳۴ میلی لیتر استیک اسید به آن افزوده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰ درجه‌ی سانتیگراد هم زده شد. پس از اینکه مخلوط واکنش سرد شد، با محلولی از سدیم هیدروژن کربنات خنثی شد و با اتیل استات استخراج شد. فاز آلی با افزودن سدیم سولفات خشک شد. پس از این که حلال تبخیر شد، مایع روغنی تیره رنگی به دست آمد که تحت خلا در دمای ۱۱۰ درجه‌ی سانتیگراد تقطیر شد و ۹/۵ گرم (بازده، ۵۸٪) مایع زرد روغنی به دست آمد [۱۶۲، ۱۶۱].

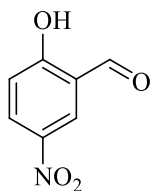
۳-۷- تهیه‌ی ۳،۳-دی متیل-۲-متیلن-۱-پروپ-۲-اینیل-۳،۲-دی هیدرو-۱H-ایندول
 ۲/۵ میلی لیتر (۱۴ میلی مول) ۳،۳،۲-تری متیل-۳H-ایندول به همراه ۳ میلی لیتر (۱۷ میلی مول) ۱-توسیل-۲-پروپین در یک بالون دوده‌خانه (۲۵ میلی لیتر) زیر جو آرگون به مدت ۷ ساعت و دمای ۷۰ درجه‌ی سانتیگراد هم زده شد. ماده‌ی چسبنده‌ی بنفش رنگی به دست آمد. پس از سرد شدن مخلوط واکنش، ۳۰ میلی لیتر دی کلرومتان به آن افزوده شد و هم زده شد. نمک ۱-پروپارژیل-۳،۳،۲-تری متیل-ایندولنونیوم توسیلات توسط ۱۲۰ میلی لیتر آب (۴۰ × ۳ میلی لیتر) استخراج شد و فاز آبی با مقداری اندکی (۳ میلی لیتر) کلروفرم شسته شد. با افزودن محلول رقیقی از پتاسم کربنات (۰/۵ مولار) pH محلول تا ۹ افزایش یافت. مخلوط واکنش در دمای اتاق به مدت ۱ ساعت هم زده شد تا ماده روغنی ۳،۳-دی متیل-۲-متیلن-۱-پروپ-۲-اینیل-۳،۲-دی هیدرو-۱H-ایندول تشکیل شود. این ماده روغنی به وسیله‌ی دی اتیل اتر استخراج شد. پس از تبخیر حلال، بلافاصله در مرحله‌ی بعدی بدون خالص سازی بیشتر مصرف شد [۱۶۴، ۱۶۳].

۳-۸- تهیه‌ی ترکیبات ۳، ۵-نیترو سالیسیل آلدهید
 ۲۵ گرم (۲۰۵ میلی مول) سالیسیل آلدهید در ۲۰۰ میلی لیتر استیک اسید حل شد (دمای ۱۵ درجه‌ی سانتیگراد). ۱۶/۵ میلی لیتر نیتریک اسید (۶۵٪)، به آرامی به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به

مدت ۲ ساعت در دمای ۱۵ درجه‌ی سانتیگراد هم‌زده شد. دمای واکنش به آرامی تا دمای اتاق افزایش یافت (حمام آب و یخ) و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد و سپس دمای مخلوط واکنش تا دمای ۴۵ درجه‌ی سانتیگراد بالا برده شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش بر روی ۲۰۰ گرم یخ خرد شده ریخته شد و به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق باقی ماند. رسوب زرد تشکیل شده صاف شد و با مقدار کافی آب سرد شسته شد و در زیر هود خشک شد. رسوب به دست آمده (۲۳ گرم مخلوطی از ۳، ۵-نیتروسالیسیل آلدهید) به محلولی از سدیم هیدروکسید (۶ گرم سدیم هیدروکسید در ۲۰۰ میلی لیتر آب) اضافه شد و به مدت یک شب در زیر هود باقی ماند. مخلوط حاصل گرم شد تا محلول شفافی به دست آمد. این محلول به مدت یک شب باقی ماند. بلورهای حاصل (نمک سدیم ۵-نیتروسالیسیل آلدهید) صاف شد (زیر صافی حاوی نمک سدیم ۳-نیتروسالیسیل آلدهید) و با کمی آب سرد شسته شد و در آب مقطر حل شد و با محلول رقیقی از هیدروکلریک اسید (۵ درصد) اسیدی شد ($\text{pH} = 6$). رسوب به دست آمده در اتانول نوبلور شد. ۸/۲ گرم ۵-نیتروسالیسیل آلدهید خالص به دست آمد.

محلول زیر صافی حاوی نمک سدیم ۳-نیتروسالیسیل آلدهید با هیدروکلریک اسید رقیق اسیدی شد ($\text{pH} = 6$). رسوب به دست آمده صاف شد و با آب سرد شسته شد و در مخلوطی از آب/استون (۵۰/۵۰) نوبلور شد. ۵/۵ گرم ۳-نیتروسالیسیل آلدهید خالص به دست آمد [۱۶۵].

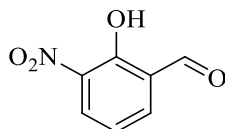
۳-۸-۱- ترکیب ۵-نیتروسالیسیل آلدهید



5-nitrosalicylaldehyde: mp, 125-127 °C; FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3072, 2884, 1662, 1626, 1581, 1510, 1369, 1342, 1288, 1180, 1090, 924, 773, 717. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS) δ (ppm): 7.15 (d, 1H, $j = 9$ Hz), 8.43 (dd, 1H, $j = 9, 3$ Hz), 8.60 (d, 1H, $J = 3$ Hz), 10.4 (s, 1H), 11.63 (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm): 119.02,

119.43, 129.80, 131.70, 140.64, 166.15, 195.59.

۳-۸-۲- ترکیب ۳-نیتروسالیسیل آلدهید

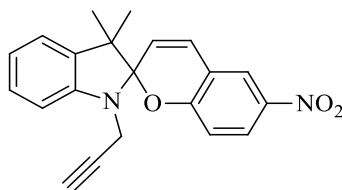


3-nitrosalicylaldehyde: mp, 115-117 °C; FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3087, 1655, 1587, 1437, 1344, 1308, 1267, 1223. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 7.18 (t, 1H, j = 9 Hz), 8.14 (dd, 1H, j = 9, 3 Hz), 8.38 (dd, 1H, J = 9, 3 Hz), 10.43 (s, 1H), 11.48 (s, 1H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm): 119.81, 121.30, 125.42, 131.38, 135.35, 137.19, 156.59, 190.01.

۳-۹- سنتز ترکیبات ۱'-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی متیل-۶-نیتروواسپیرو(۱-۲H-بنزوپیران-۲-۲',-ایندولین) (۶۴) و ۱'-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی متیل-۸-نیتروواسپیرو(۱-۲H-بنزوپیران-۲-۲',-ایندولین) (۶۵)

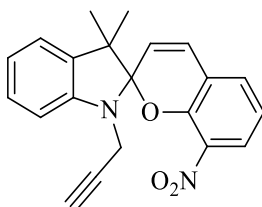
۳،۳-دی متیل-۲-متیلن-۱-پروپ-۲-اینیل-۳،۲-دی هیدرو-۱H-ایندول (۱/۹۷ گرم، ۱۰ میلی مول) در ۵ میلی لیتر استونیتریل رقیق شد و سپس به صورت قطره قطره به محلول ۳ یا ۵-نیتروسالیسیل آلدهید (۱/۶۷ گرم، ۱۰ میلی مول) در ۱۵ میلی لیتر استونیتریل اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت هم زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله ی TLC (اتیل استات/ان-هگزان، ۳:۱) کنترل شد. پس از اتمام واکنش، حلال استونیتریل تبخیر شد و اتانول (۱۰ میلی لیتر) اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. جامد زردرنگی رسوب کرد. مخلوط واکنش صاف شد و با کمی اتانول تازه شسته و در تاریکی خشک شد. ۲/۷ گرم (بازده، ۷۷٪) برای ترکیب ۱'-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی متیل-۶-نیتروواسپیرو(۱-۲H-بنزوپیران-۲',۲'-ایندولین) (۶۴) و ۲/۸۵ گرم (بازده، ۸۱٪) برای ترکیب ۱'-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی متیل-۸-نیتروواسپیرو(۱-۲H-بنزوپیران-۲',۲'-ایندولین) (۶۵) به دست آمد.

۳-۹-۱- ترکیب ۱'-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی متیل-۶-نیتروواسپیرو(۱-۲H-بنزو پیران-۲',۲-ایندولین) (۶۴)



Compound (64): mp, 128-129 °C; FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3294 ($\equiv\text{C-H}$), 3054 (Ar-H), 2966 (C-H), 2918 (C-H), 2116 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1649 ($\text{C}=\text{C}$), 1516, 1336 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS) δ (ppm): 1.25 (s, 3H, CH_3), 1.35 (s, 3H, CH_3), 2.14 (t, 1H, $J = 3$ Hz, acetylenic H), 3.9 (dd, 1H, $J = 18, 3$ Hz), 4.10 (dd, 1H, $J = 18, 3$ Hz), 5.93 (d, 1H, $J = 10.3$ Hz), 6.79 (d, 1H, $J = 9.5$ Hz), 6.86 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 6.93-7.06 (m, 2H), 7.16 (dd, 1H, $J = 7.5, 3$ Hz), 7.27 (td, 1H, $J = 7.5, 1.5$ Hz), 8.01-8.11 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm): 19.86, 25.98, 32.57, 52.56, 71.59, 79.71, 105.94, 108.15, 115.87, 118.30, 120.51, 121.03, 121.76, 122.80, 125.95, 127.81, 128.94, 136.05, 141.12, 145.69, 159.29.

۳-۹-۲- ترکیب ۱'-(پروپارژیل)-۳',۳'-دی متیل-۸-نیتروواسپیرو(۱-۲H-بنزو پیران-۲',۲-ایندولین) (۶۵)

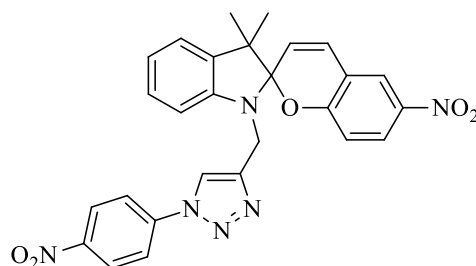


Compound (65): mp, 118-120 °C; FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3276 ($\equiv\text{C-H}$), 3054 (Ar-H), 2964 (C-H), 2916 (C-H), 2116 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1647 ($\text{C}=\text{C}$), 1525, 1354 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS) δ (ppm): 1.26 (s, 3H, CH_3), 1.45 (s, 3H, CH_3), 2.07 (t, 1H, $J = 2.5$ Hz), 3.86 (dd, 1H, $J = 18, 2.5$ Hz), 4.05 (dd, 1H, $J = 18, 2.5$ Hz), 5.93 (d, 1H, $J = 10.3$ Hz), 6.79 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 6.90-6.98 (m, 2H), 7.00 (d, 1H, $J = 10.3$ Hz), 7.15 (dd, 1H, $J = 7.3, 1.5$ Hz), 7.23 (td, 1H, $J = 7.5, 1.5$ Hz), 7.31 (dd, 1H, $J = 7.5, 1.5$ Hz), 7.71 (dd, 1H, $J = 8.2, 1.5$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS) δ (ppm): 20.02, 26.22, 32.31, 52.21, 71.41, 79.56, 105.71, 108.12, 119.24, 120.41, 120.52, 121.09, 121.58, 125.39, 127.63, 129.06, 131.09, 136.09, 137.67, 145.30, 147.69.

۳-۱۰- سنتز مشتقات دارای ۳،۲،۱-تری آزول های متصل شده به سیستم فوتوکرومیک
اسپیروپیران (۶۶-۶۹)

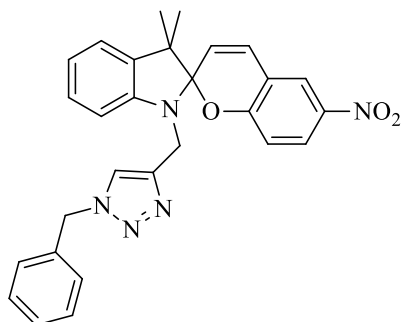
برای تهیهی این ترکیبات از طریق واکنش کلیک، ۱-آزیدو-۴-نیتروبنزن (۰/۱۶ گرم، ۱ میلی مول) یا (آزیدومتیل) بنزن (۰/۱۸ گرم، ۱ میلی مول) با مقدار مناسب از ترکیبات ۱'-(پروپارژیل)-۳،۳'-دی متیل-۶-نیترواسپیرو (۱-۲H-بنزو پیران-۲،۲'-ایندولین) (۶۴)، و یا ۱'-(پروپارژیل)-۳،۳'-دی متیل-۸-نیترواسپیرو (۱-۲H-بنزو پیران-۲،۲'-ایندولین) (۶۵) (۰/۳۵ گرم، ۱ میلی مول) در حضور CuI (۰/۰۱ گرم) و سدیم آسکوربات (۰/۰۲ گرم) در اتانول (۵ میلی لیتر) در دمای ۲۵ درجهی سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. پیشرفت واکنش به وسیلهی TLC (اتیل استات/ ان-هگزان، ۱ : ۳) کنترل شد. رسوبی زرد تشکیل شد که صاف و خشک شد و سپس در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر هم زده، صاف و خشک شد.

۳-۱۰-۱- ترکیب ۳،۳'-دی متیل-۶-نیترو-۱-(۱۱)-(۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-
(ایل متیل) اسپیرو [کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۶۶)



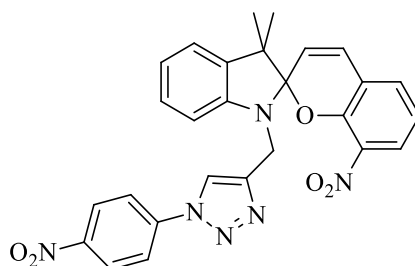
Yellow powder (0.45 g, 89% yield): mp, 135-137 °C; FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3137, 3087, 2962, 2925, 1623, 1604, 1515, 1482, 1334, 1272, 1257, 1122, 1085, 1033, 989, 948, 908, 860, 804, 752. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS) δ (ppm): 1.19 (s, 3H, CH₃), 1.25 (s, 3H, CH₃), 4.44 (d, 1H, *J* = 16.3 Hz, N-CH₂), 4.64 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H, N-CH₂), 6.17 (d, 1H, *J* = 10.3 Hz), 6.74 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz), 6.77 – 6.87 (m, 2H), 7.08 – 7.20 (m, 2H), 7.26 (d, 1H, *J* = 10.3 Hz), 7.92 (dd, 1H, *J* = 8.9, 3 Hz), 8.17 (d, 2H, 9 Hz), 8.21 (d, 1H, 3 Hz), 8.43 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 8.82 (s, 1H); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS) δ (ppm): 20.01, 26.29, 31.15, 52.83, 106.54, 107.60, 115.81, 119.26, 120.07, 120.86, 121.89, 122.23, 122.34, 123.32, 125.92, 126.11, 128.05, 129.12, 136.12, 140.95, 141.22, 146.69, 146.92, 147.04, 159.40.

۳-۱۰-۲- ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)-۳،۳-دی متیل-۶-نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۶۷)



Yellow powder (0.44 g, 85% yield): mp, 136-138 °C; FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3062, 2966, 1649, 1608, 1598, 1512, 1481, 1334, 1275, 1160, 1126, 1090, 1028, 951, 920, 814, 752. ^1H -NMR (300 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm): 1.14 (s, 3H, CH_3), 1.24 (s, 3H, CH_3), 4.39 (d, 1H, $J = 15$ Hz, N- CH_2), 4.53 (d, 1H, $J = 15$ Hz, N- CH_2), 5.54 (s, 2H, CH_2), 6.05 (d, 1H, $J = 10.4$ Hz), 6.59 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz), 6.76-6.86 (m, 2H), 7.09 (t, 1H, $J = 7.7$ Hz), 7.15 (d, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.21 (d, 1H, $J = 10.4$ Hz), 7.26 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz), 7.31-7.40 (m, 3H), 7.95 (dd, 1H, $J = 9$, 3 Hz), 8 (s, 1H), 8.2 (d, 1H, $J = 3$ Hz); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm): 20.00, 26.33, 31.12, 52.87, 53.24, 106.53, 107.60, 115.87, 119.21, 119.93, 121.89, 122.22, 123.31, 123.96, 126.13, 127.97, 128.34, 128.56, 128.99, 129.16, 136.10, 136.46, 140.97, 146.54, 158.27, 159.39.

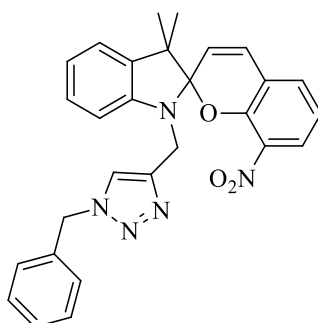
۳-۱۰-۳- ترکیب ۱-((۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل-۸-نیترو-۲-اسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۶۸)



Yellow powder (0.46 g, 91% yield): mp, 134-136 °C; FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3158, 3083, 2971, 2937, 2871, 1650, 1602, 1525, 1498, 1484, 1363, 1347, 1249, 1162, 1108, 1076, 1037, 985, 912, 858, 815, 750, 682. ^1H -NMR (300 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm): 1.19 (s, 3H, CH_3), 1.30 (s, 3H, CH_3), 4.47 (d, 1H, $J = 16$ Hz, N- CH_2), 4.67 (d, $J = 16$ Hz, 1H, N-

CH₂), 6.14 (d, 1H, $J = 10$ Hz), 6.73 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz), 6.84 (t, 1H, $J = 8$ Hz), 7.00 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.09-7.19 (m, 2H), 7.22 (d, 1H, $J = 10$ Hz), 7.56 (dd, 1H, $J = 7.5, 1.5$ Hz), 7.65 (dd, 1H, $J = 8, 1.5$ Hz), 8.16 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz), 8.45 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz), 8.77 (s, 1H); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS) δ (ppm): 19.98, 26.40, 38.79, 52.85, 106.65, 107.56, 120.03, 120.29, 120.93, 121.54, 121.64, 122.09, 122.16, 125.23, 125.95, 128.00, 129.44, 132.17, 136.15, 137.17, 141.30, 146.35, 146.76, 147.07, 147.19.

۳-۱۰-۴- ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متیل)-۳،۳'-دی متیل-۸-نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۶۹)



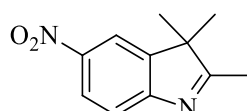
Yellow powder (0.46 g, 87% yield): mp, 136-137 °C; FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3153, 3059, 2966, 2927, 2868, 1647, 1606, 1525, 1487, 1454, 1354, 1263, 1217, 1159, 1076, 1034, 912, 810, 744. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS) δ (ppm): 1.14 (s, 3H, CH₃), 1.28 (s, 3H, CH₃), 4.37 (d, 1H, $J = 15$ Hz, N-CH₂), 4.49 (d, $J = 15$ Hz, 1H, N-CH₂), 5.51 (s, 2H), 6.04 (d, 1H, $J = 10.3$ Hz), 6.56 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 6.80 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 6.98-7.11 (m, 2H), 7.12-7.20 (m, 2H), 7.24 (dd, 2H, $J = 7.5, 3$ Hz), 7.31- 7.39 (m, 3H), 7.53 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.71 (d, 1H, $J = 9$ Hz), 8 (s, 1H); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS) δ (ppm): 19.95, 26.39, 31.17, 52.82, 53.28, 106.72, 107.49, 119.89, 120.31, 121.61, 121.66, 122.09, 125.28, 127.87, 128.25, 128.53, 129.16, 129.29, 132.18, 132.24, 136.14, 136.47, 137.20, 146.41, 146.51, 147.27.

۳-۱۱- سننز ترکیب ۲،۳،۳'-تری متیل-۵-نیترو-۳H-ایندول

۲،۳،۳'-تری متیل-۳H-ایندول (۵ گرم، ۳۱ میلی مول) به صورت قطره قطره به H₂SO₄ غلیظ (۳۰

میلی لیتر) اضافه شد و دمای مخلوط واکنش تا ۵-۰ درجه ی سانتیگراد سرد شد. سدیم نیترات (۲/۶۷ گرم،

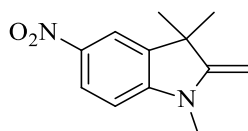
۳۱ میلی مول) به صورت کم کم در فاصله‌ی زمانی ۳۰ دقیقه به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت هم زده شد و سپس بر روی یخ خردشده (۲۰۰ گرم) ریخته شد و با افزودن سدیم هیدروکسید جامد خنثی گردید. رسوب حاصل صاف شد و سپس در مخلوط حلال استون/آب (به نسبت حجمی برابر) نوبلور شد. ۶ گرم (بازده، ۹۴٪) محصول خالص از ترکیب ۳،۳،۲-تری متیل-۵-نیترو-۳H-ایندول به دست آمد [۱۴۹، ۱۵۰].



Yellow powder (6 g, 94% yield): mp, 118-120 °C (ref, 116-118 °C); FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3091, 3025, 2973, 2935, 1600, 1521, 1513, 1452, 1423, 1330, 1243, 1207, 1112, 1052, 908, 846, 802, 740. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 1.38 (s, 6H, 2CH₃), 2.37 (s, 3H, CH₃), 7.62 (d, 1H, J = 9 Hz), 8.17 (d, 1H, J = 3 Hz), 8.26 (dd, 1H, J = 9, 3 Hz). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 15.97, 22.73, 54.51, 117.16, 120.04, 124.53, 145.64, 146.73, 158.99, 194.16.

۱۲-۳- سنتز ترکیب ۳،۳،۱-تری متیل-۲-متیلن-۵-نیتروایندولین (۹۱)

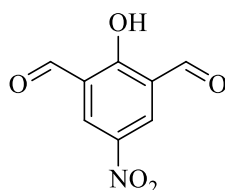
۳،۳،۲-تری متیل-۵-نیترو-۳H-ایندول (۲ گرم، ۱۰ میلی مول) در ۱۰ میلی لیتر استونیتریل حل شد. سپس CH₃I (۲/۸ گرم، ۲۰ میلی مول) به مخلوط اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم زده شد و به مدت ۴۸ ساعت در زیر هود باقی ماند. بلورهای زرد رنگی تشکیل شد که صاف شد و با کمی استونیتریل تازه شسته و تحت خلا خشک شد. بلورهای خشک شده در آب مقطر (۲۰ میلی لیتر) در دمای اتاق حل شد و محلول K₂CO₃ (۱/۵ گرم در ۱۰ میلی لیتر H₂O) به آن اضافه گردید و مخلوط به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شد. رسوب قرمز تیره تشکیل شد که صاف شد و با آب سرد شسته و تحت خلا خشک شد. ۱/۵ گرم (بازده، ۶۹٪) ترکیب ۳،۳،۱-تری متیل-۲-متیلن-۵-نیتروایندولین (۹۱) به دست آمد [۱۶۶].



Yellow powder (1.5 g, 69% yield): mp, 91-93 °C (ref, 89-91 °C); FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3100, 2950, 2857, 1660, 1604, 1519, 1475, 1386, 1328, 1297, 1120, 1085, 935, 813. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 1.39 (s, 6H, 2CH₃), 3.16 (s, 3H, CH₃), 4.13 (d, 1H, J = 3 Hz), 4.16 (d, 1H, J = 3 Hz), 6.55 (d, 1H, J = 9 Hz), 7.96 (d, 1H, J = 3 Hz), 8.15 (dd, 1H, J = 9, 3 Hz). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 29.08, 29.70, 43.47, 78.95, 103.93, 118.10, 126.27, 138.18, 139.98, 151.59, 161.23.

۳-۱۳- سنتز ترکیب ۲-هیدروکسی-۵-نیتروایزوفتال آلدهید (۹۳)

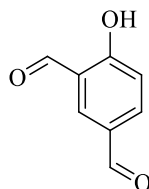
۵-نیتروسالسیل آلدهید (۲ گرم، ۱۲ میلی مول) در ۲۰ میلی لیتر تری فلوئوراستیک اسید گلاسیال (TFA) حل شد. هگزامتیلن تترامین (۲ گرم، ۱۴/۳ میلی مول) به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۱۰-۱۲۰ درجه ی سانتیگراد هم زده شد. پس از خنک شدن، HCl (۱ مولار، ۲۰ میلی لیتر) اضافه شد و مخلوط ۱ ساعت دیگر هم زده شد. رسوب تشکیل شده صاف شد و با آب سرد شسته و خشک شد. سپس در مخلوط حلال استون/آب (به نسبت حجمی برابر) نوبلور شد. ۱/۶۵ گرم (بازده، ۷۷٪) ۲-هیدروکسی-۵-نیتروایزوفتال آلدهید به دست آمد.



Yellow powder (1.65 g, 77% yield): mp, 143-145 °C; FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3299, 3095, 3050, 2879, 1698, 1685, 1617, 1587, 1550, 1446, 1398, 1347, 1295, 1197, 1106, 971, 719, 611. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 8.89 (s, 2H, aromatic), 10.34 (s, 2H, -CHO), 12.29 (s, 1H, OH). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 123.20, 132.14, 140.77, 166.95, 190.48.

۳-۱۴- سنتز ترکیب ۵-فرمیل-۲-هیدروکسی بنزالدهید (۹۵)

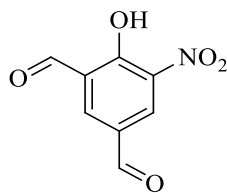
۲/۵۲ گرم (۱۸ میلی مول) هگزامتیلن تترامین به محلول ۴-هیدروکسی بنزالدهید (۱/۸۳ گرم، ۱۵ میلی مول) در ۲۰ میلی لیتر تری فلوئوراستیک اسید گلاسیال اضافه شد. سپس مخلوط واکنش در دمای ۸۵-۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. پس از خنک شدن تا دمای اتاق، ۲۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ اضافه شد و مخلوط به مدت ۲ ساعت هم زده شد. رسوب صاف شد و در مخلوط حلال استون/آب (به نسبت حجمی برابر) نوبلور شد. ۱/۲۵ گرم (بازده، ۵۶٪) ۵-فرمیل-۲-هیدروکسی بنزالدهید به دست آمد.



Yellow powder (1.25 g, 56% yield): mp, 109-111 °C; FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3174, 2834, 2751, 1695, 1664, 1614, 1563, 1482, 1369, 1270, 1159, 925, 846, 775, 715, 613. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 7.16 (d, 1H, J = 9 Hz), 8.10 (dd, 1H, J = 9, 3 Hz), 8.18 (d, 1H, J = 3 Hz), 9.97 (s, 1H, -CHO), 10.04 (s, 1H, -CHO), 11.58 (s, 1H, OH). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 118.86, 120.35, 129.26, 136.54, 137.20, 166.28, 189.36, 196.23.

۳-۱۵- سنتز ترکیب ۴-هیدروکسی-۵-نیتروایزوفتال آلدهید (۹۶)

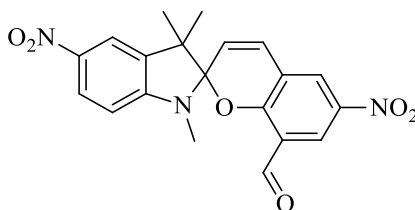
۱ گرم (۶/۶ میلی مول) ۵-فرمیل-۲-هیدروکسی بنزالدهید کم کم به مخلوطی از نیتریک اسید (۱ میلی لیتر، ۶۵ درصد) و سولفوریک اسید غلیظ (۲ میلی لیتر) در دمای ۵- میلی لیتر اضافه شد و مخلوط به مدت ۱ ساعت هم زده شد. مخلوط واکنش بر روی ۱۰۰ گرم یخ خردشده ریخته شد. رسوب زردی تشکیل شد که صاف شد و با آب مقطر سرد شسته شد. محصول در مخلوط حلال استون/آب (به نسبت حجمی برابر) نوبلور شد. ۱/۱۸ گرم (بازده، ۹۰٪) ۴-هیدروکسی-۵-نیتروایزوفتال آلدهید به دست آمد.



Yellow powder (1.18 g, 90% yield): mp, 125-127 °C; FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3062, 2861, 1695, 1664, 1608, 1531, 1436, 1355, 1292, 1247, 1174, 1159, 983, 935, 821, 767, 732, 696, 646. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 8.64 (s, 1H), 8.89 (s, 1H), 10.05 (s, 1H, -CHO), 10.47 (s, 1H, -CHO), 11.97 (s, 1H, OH). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 125.68, 128.43, 131.92, 135.91, 137.27, 159.90, 187.71, 189.02.

۳-۱۶- سنتز مشتقات جدید ۳',۳',۱'-تری متیل اسپرو[کرومن-۲,۲'-ایندولین] (۹۴-۹۷)
 ۲/۱۸ گرم (۱۰ میلی مول) از ترکیب ۳,۳,۱'-تری متیل-۲-متیلن-۵-نیتروایندولین (۹۱) کم کم به محلول مشتقات سالیسیل آلدهید (۱۰ میلی مول) در ۱۰ میلی لیتر اتانول اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای ۴۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط TLC (اتیل استات/ان-هگزان، ۱ : ۳) کنترل شد. رسوب زردی تشکیل شد که صاف شد و با مقدار کمی اتانول تازه شسته و در آون خلا، در تاریکی خشک شد.

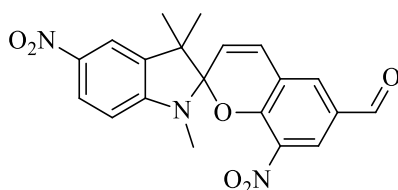
۳-۱۶-۱- ترکیب ۳',۳',۱'-تری متیل-۸-فرمیل-۶,۵'-دی نیترو اسپرو[کرومن-۲,۲'-ایندولین] (۹۴)



Yellow solid (2.07 g, 55% yield): mp, 205-207 °C; FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3072, 2925, 2869, 1691, 1650, 1606, 1529, 1496, 1454, 1382, 1320, 1265, 1186, 1110, 1101, 914, 796, 738, 684. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 1.31 (s, 3H, CH₃), 1.44 (s, 3H, CH₃), 2.96 (s, 3H, CH₃), 6.02 (d, 1H, J = 12 Hz), 6.63 (d, 1H, J = 9 Hz), 7.12 (d, 1H, J = 12 Hz), 8.02 (d, 1H, J = 3 Hz), 8.25 (m, 2H), 8.60 (d, 1H, J = 3 Hz), 10.15 (s, 1H, -CHO). ¹³C-

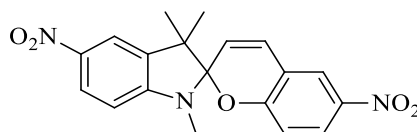
NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm): 20.14, 25.76, 28.99, 52.33, 106.09, 107.40, 118.31, 120.30, 121.16, 122.73, 124.43, 126.36, 126.87, 128.70, 136.47, 141.54, 152.29, 152.58, 160.16, 185.98.

۳-۱۶-۲- ترکیب ۱',۳',۳'-تری متیل-۶-فرمیل-۵'-دی نیترو واسپيرو[کرومن-۲,۲-ایندولین] (۹۵)



Yellow solid (1.99 g, 53% yield): mp, 203-205 °C; FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3072, 3064, 2931, 2827, 1695, 1643, 1606, 1509, 1322, 1270, 110, 1014, 917, 817, 754. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 1.29 (s, 3H, CH₃), 1.45 (s, 3H, CH₃), 2.92 (s, 3H, CH₃), 6.00 (d, 1H, J = 12 Hz), 6.61 (d, 1H, J = 9 Hz), 7.13 (d, 1H, J = 12 Hz), 7.91 (d, 1H, J = 3 Hz), 8.00 (d, 1H, J = 3 Hz), 8.22 (dd, 1H, J = 9, 3 Hz), 8.27 (d, 1H, J = 3 Hz), 9.93 (s, 1H, -CHO). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm): 19.66, 25.83, 28.92, 52.15, 106.17, 107.84, 118.26, 120.77, 121.64, 126.25, 128.20, 128.66, 128.96, 130.67, 136.57, 137.28, 141.47, 151.88, 152.40, 188.53.

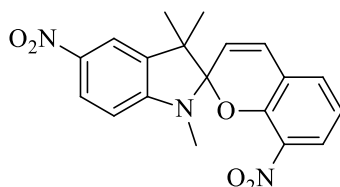
۳-۱۶-۳- ترکیب ۱',۳',۳'-تری متیل-۶-دی نیترو واسپيرو[کرومن-۲,۲-ایندولین] (۹۶)



Yellow solid (2.75 g, 75% yield): mp, 201-203 °C; FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3068, 2969, 2925, 1648, 1608, 1577, 1504, 1326, 1263, 1182, 1124, 1085, 1018, 954, 817, 742. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.38 (s, 3H, CH₃), 2.90 (s, 3H, CH₃), 5.89 (d, 1H, J = 12 Hz), 6.58 (d, 1H, J = 9 Hz), 6.83 (d, 1H, J = 9 Hz), 7.04 (d, 1H, J = 12 Hz), 7.99 (d, 1H, J = 3 Hz), 8.07-8.11 (m, 2H), 8.23 (dd, 1H, J = 9, 3 Hz). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm): 19.80, 25.72, 28.87, 51.87, 105.76, 105.92, 115.57, 118.11, 118.30, 120.14, 122.92, 126.18, 126.27, 129.10, 136.92, 141.01, 141.52, 152.87,

158.76.

۳-۱۶-۴- ترکیب ۱',۳',۳'-تری متیل-۸-دی نیترو واسپیرو[کرومن-۲,۲'-ایندولین] (۹۷)



Yellow solid (2.64 g, 72% yield): mp, 196-198 °C; FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3068, 2971, 2925, 2873, 1652, 1606, 1521, 1498, 1459, 1361, 1322, 1268, 1180, 1105, 1018, 989, 919, 813, 738. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.44 (s, 3H, CH₃), 2.89 (s, 3H, CH₃), 5.87 (d, 1H, J = 10.5 Hz), 6.55 (d, 1H, J = 9 Hz), 6.98 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 7.03 (d, 1H, J = 10.5 Hz), 7.35 (dd, 1H, J = 7.5, 1.5 Hz), 7.74 (dd, 1H, J = 9, 1.5 Hz), 7.98 (d, 1H, J = 3 Hz), 8.20 (dd, 1H, J = 9, 3 Hz). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm): 19.81, 25.77, 28.81, 51.70, 105.79, 105.99, 118.22, 119.65, 119.97, 121.00, 125.47, 126.19, 129.30, 131.41, 136.95, 137.21, 141.07, 147.30, 152.76.

۳-۱۷-۱- سنتر ترکیب ۱',۳',۳'-تری متیل-۸-نیترو واسپیرو[کرومن-۲,۲'-ایندولین] (۹۸)

۱,۳,۳'-تری متیل-۲-متیلین ایندولین (۱/۸ میلی لیتر، ۱۰ میلی مول) به صورت قطره قطره به محلول

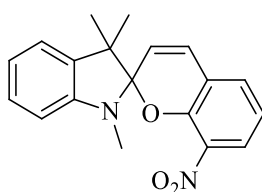
۳-نیترو سالیسیل آلدهید (۱/۶۷ گرم، ۱۰ میلی مول) در ۱۵ میلی لیتر استونیتریل اضافه شد. مخلوط واکنش

به مدت ۳ ساعت رفلاکس شد. پیشرفت واکنش به وسیله ی TLC (اتیل استات: ان-هگزان، ۲:۵) کنترل

شد. پس از اتمام واکنش، حلال تبخیر شد. اتانول (۵ میلی لیتر) اضافه شد و در دمای اتاق برای ۲ ساعت

هم زده شد. رسوب تشکیل شده، صاف شد و در هوا خشک شد. ۲/۲ گرم (بازده، ۶۷٪) محصول خالص به

دست آمد.



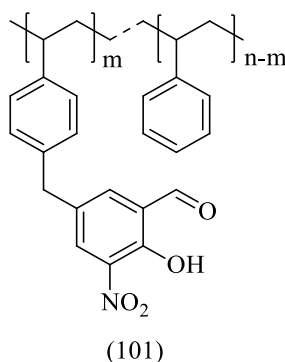
۱۰۴

Yellow solid (2.64 g, 72% yield): mp, 117-119 °C; FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3060, 2962, 2925, 2865, 1654, 1606, 1527, 1461, 1459, 1363, 1303, 1265, 1182, 1105, 1074, 1024, 921, 809, 742. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ (ppm): 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.42 (s, 3H, CH₃), 2.80 (s, 3H, CH₃), 5.91 (d, J = 12 Hz, 1H), 6.59 (d, J = 6 Hz, 1H), 6.88-6.93 (m, 2H), 6.97 (d, J = 6 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 6 Hz, 1H), 7.22 (t, J = 6 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 6 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 6 Hz, 1H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm): 20.09, 26.04, 28.88, 52.16, 106.63, 107.10, 119.11, 119.81, 121.28, 121.45, 121.63, 125.21, 127.71, 128.50, 131.13, 136.10, 137.16, 147.55, 148.27.

۳-۱۸- سنتز پلی استیرن دارای گروه عاملی ۳-نیتروسالیسیل آلدهید (۱۰۱)

ابتدا ترکیب ۳-نیترو-۵-(کلرومتیل)سالیسیل آلدهید (۹۹) در دو مرحله تهیه شد [۱۵۱-۱۵۵].
۱۰۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ در حمام یخ تا دمای صفر درجه‌ی سانتیگراد سرد شد و ۴/۵ گرم پارافرمالدهید (۱۵۰ میلی مول) به آن افزوده شد و خوب هم‌زده شد. ۶/۱ گرم سالیسیل آلدهید (۵۰ میلی مول) قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۴ ساعت در دمای صفر درجه‌ی سانتیگراد هم زده شد. مخلوط واکنش به یک ارلن منتقل شد و به مدت ۷۲ ساعت در یخچال قرار گرفت. رسوب سفید رنگ تشکیل شده صاف شد و با آب مقطر سرد شسته شد و در زیر هود خشک و در ان-هگزان نوبلور شد. ۳/۸ گرم (بازده، ۴۵٪) ترکیب ۵-(کلرومتیل)سالیسیل آلدهید (۹۸) به دست آمد. در ادامه، ۵-(کلرومتیل)سالیسیل آلدهید (۲ گرم، ۱۲ میلی مول) در ۳ میلی لیتر استیک اسید گلاسیال (در حمام آب و یخ) حل شد و نیتریک اسید غلیظ (۰/۹ میلی لیتر) قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت هم زده شد. رسوب تشکیل شده صاف شد و در ان-هگزان کریستاله شد. ۱/۶۵ گرم (بازده، ۶۴٪) ترکیب زرد رنگ ۳-نیترو-۵-(کلرومتیل)سالیسیل آلدهید (۹۹) بدست آمد. سرانجام، پلی استیرن (۲ گرم، ۱۹/۲ میلی مول) و ۳-نیترو-۵-کلرو متیل سالیسیل آلدهید (۰/۴ گرم، ۰/۱ اکی والان) در نیتروبنزن (۲۵ میلی لیتر) حل شد. AlCl₃ (۰/۱ گرم) در نیتروبنزن (۵ میلی لیتر) حل شد و قطره قطره به مخلوط واکنش تحت جو بی اثر (Ar) اضافه شد و مخلوط به مدت ۳ روز در دمای اتاق هم زده شد. پس

از اتمام واکنش، مخلوط واکنش در متانول ریخته شد و رسوب صاف گردید. رسوب به دست آمده به ترتیب با ۴۰ میلی لیتر مخلوط متانول / HCl (aq) (به نسبت حجمی برابر)، محلول رقیق Na_2CO_3 ، آب مقطر و متانول شسته شد و یک شب در آون خلاء در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتیگراد خشک شد. یک پودر زرد کم رنگ نامحلول به دست آمد.

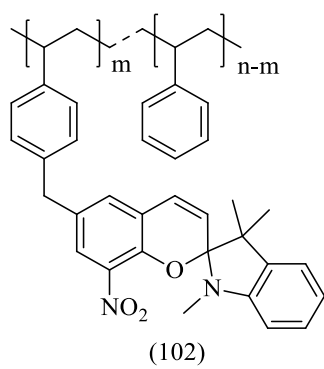


FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3062, 3023, 2917, 2850, 1654, 1594, 1519, 1490, 1444, 1340, 1074, 1025, 946, 906, 754, 700, 1543. Anal. found: C, 88.30; H, 7.14; N, 0.82.

۳-۱۹- سنتز پلی استیرن دارای گروه عاملی ۱،۳،۳-تری متیل-۸-نیترو واسپیرو[کرومن-۲،۲-ایندولین] (۱۰۲)

پلی استیرن دارای گروه عاملی ۳-نیترو سالیسیل آلدهید (۱۰۱) (۱ گرم) در تولوئن (۵۰ میلی لیتر) به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. ۱،۳،۳-تری متیل-۲-متیلین ایندولین (۰/۵ میلی لیتر) به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش زیر جو بی اثر (Ar) اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت رفلاکس شد و در پترولیوم اتر رسوب داده شد. رسوب تشکیل شده با متانول شسته شد و در تاریکی در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتیگراد تحت خلاء به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. یک جامد صورتی کم رنگ نامحلول به دست آمد.

FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3033, 3027, 2925, 1852, 1650, 1602, 1533, 1488, 1450, 1367, 1024, 914, 748, 698, 541.



منابع

References

- [1] Bamfield P., *Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry*, Royal Society of Chemistry, 2010.
- [2] Dürr H. and H. Bouas-Laurent, *Photochromism: molecules and systems*, Elsevier, 2003.
- [3] Stitzel S., R. Byrne and D. Diamond, (2006) "LED switching of spiropyran-doped polymer films" *Journal of Materials Science*, 41, 18, pp 5841.
- [4] Crano J.C., T. Flood, D. Knowles, A. Kumar and B. Van Gemert, (1996) "Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses" *Pure and applied chemistry*, 68, 7, pp 1395.
- [5] Dvornikov A., J. Malkin and P. Rentzepis, (1994) "Spectroscopy and kinetics of photochromic materials for 3D optical memory devices" *The Journal of Physical Chemistry*, 98, 27, pp 6746.
- [6] Winkler J.D., K. Deshayes and B. Shao, (1989) "Photodynamic transport of metal ions" *Journal of the American Chemical Society*, 111, 2, pp 769.
- [7] Collins G.E., R.E. Morris, J.-F. Wei, M. Smith, M.H. Hammond, V. Michelet, J.D. Winkler, P.M. Serino and Y. Guo, (2002) "Spectrophotometric detection of trace copper levels in jet fuel" *Energy & fuels*, 16, 5, pp 1054.
- [8] Evans L., G.E. Collins, R.E. Shaffer, V. Michelet and J.D. Winkler, (1999) "Selective metals determination with a photoreversible spirobenzopyran" *Analytical chemistry*, 71, 23, pp 5322.
- [9] Suzuki T., T. Kato and H. Shinozaki, (2004) "Photo-reversible Pb²⁺-complexation of thermosensitive poly (N-isopropyl acrylamide-co-spiropyran acrylate) in water" *Chemical communications*, 18, pp 2036.
- [10] Minkin V.I., (2004) "Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds" *Chem. Rev.*, 104, 5, pp 2751.
- [11] Raymo F.M. and S. Giordani, (2001) "Signal processing at the molecular level" *Journal of the American Chemical Society*, 123, 19, pp 4651.
- [12] Crano J.C., R.J. Guglielmetti and R. Guglielmetti, (1999) "Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 2: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism" .

- [13] Kortekaas L. and W.R. Browne, (2019) "The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome" *Chemical Society Reviews*, 48, 12, pp 3406.
- [14] Celani P., F. Bernardi, M. Olivucci and M.A. Robb, (1997) "Conical intersection mechanism for photochemical ring opening in benzospiropyran compounds" *Journal of the American Chemical Society*, 119, 44, pp 10815.
- [15] Radu A., R. Byrne, N. Alhashimy, M. Fusaro, S. Scarmagnani and D. Diamond, (2009) "Spiropyran-based reversible, light-modulated sensing with reduced photofatigue" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 206, 2-3, pp 109.
- [16] Klajn R., (2014) "Spiropyran-based dynamic materials" *Chem. Soc. Rev.*, 43, 1, pp 148.
- [17] Swansburg S., E. Buncel and R.P. Lemieux, (2000) "Thermal racemization of substituted indolinobenzospiropyrans: Evidence of competing polar and nonpolar mechanisms" *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 28, pp 6594.
- [18] Liu F., Y. Kurashige, T. Yanai and K. Morokuma, (2013) "Multireference ab initio density matrix renormalization group (DMRG)-CASSCF and DMRG-CASPT2 study on the photochromic ring opening of spiropyran" *J. Chem. Theory Comput.*, 9, 10, pp 4462.
- [19] Ernsting N.P. and T. Arthen-Engeland, (1991) "Photochemical ring-opening reaction of indolinespiroprans studied by subpicosecond transient absorption" *The Journal of Physical Chemistry*, 95, 14, pp 5502.
- [20] Aldoshin S., I. Chuev, O. Filipenko, A. Utenyshev, V. Lokshin, P. Laregenie, A. Samat and R. Guglielmetti, (1998) "Structures and photochromic properties of substituted spiroindolinonaphthoxazines" *Russ. Chem. Bull.*, 47, 6, pp 1089.
- [21] Wizinger R. and H. Wenning, (1940) "Über intramolekulare Ionisation" *Helvetica Chimica Acta*, 23, 1, pp 247.
- [22] Lukyanov B. and M. Lukyanova, (2005) "Spiroprans: synthesis, properties, and application" *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 41, 3, pp 281.
- [23] Voloshin N., A. Metelitsa, N. Trofimova, A. Vdovenko, M. Knyazhansky, N. Shelepin and V. Minkin, (1997) "Photochromic and spectrokinetic properties of vacuum-deposited films of spirobenzopyrans" *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 298, 1, pp 169.

- [24] Lee J.H., E.S. Park and C.M. Yoon, (2001) "Suzuki coupling reaction of 6-iodo- or 6, 8-diiodospiropyran: synthesis of spiropyran analogs" *Tetrahedron Letters*, 42, 47, pp 8311.
- [25] Lee M.-J., B.-W. Yoo, S.-T. Shin and S.-R. Keum, (2001) "Synthesis and properties of new liquid crystalline compounds containing an indolinobenzospiropyranylazo group. Part 3" *Dyes and pigments*, 51, 1, pp 15.
- [26] Eggers L. and V. Buß, (1999) "A tolan substituted optically active spiropyran" *Tetrahedron: Asymmetry*, 10, 23, pp 4485.
- [27] Xu J.-H., Y.-L. Li and D.-B. Zhu, (2002) "Synthesis of a new spiropyran based on [60] fullerene unit" *Synthetic communications*, 32, 11, pp 1647.
- [28] Pozzo J.-L., A. Samat, R. Guglielmetti, V. Lokshin and V. Minkin, (1996) "Furo-fused 2 H-chromenes: synthesis and photochromic properties" *Canadian journal of chemistry*, 74, 9, pp 1649.
- [29] Khairutdinov R.F., K. Giertz, J.K. Hurst, E.N. Voloshina, N.A. Voloshin and V.I. Minkin, (1998) "Photochromism of spirooxazines in homogeneous solution and phospholipid liposomes" *Journal of the American Chemical Society*, 120, 49, pp 12707.
- [30] Blonder R., E. Katz, I. Willner, V. Wray and A.F. Bückmann, (1997) "Application of a nitrospiropyran-FAD-reconstituted glucose oxidase and charged electron mediators as optobioelectronic assemblies for the amperometric transduction of recorded optical signals: control of the "on"—"off" direction of the photoswitch" *Journal of the American Chemical Society*, 119, 49, pp 11747.
- [31] Granik V., N. Marchenko, E. Sochneva, R. Glushkov, T. Vlasova and Y.N. Sheinker, (1976) "Khim. Geterotsikl. Soedin" .
- [32] Maisuradze D., S.A. Akhobadze, L. Devadze and K. Dzhabaridze, (1982) "Synthesis and physicochemical properties of some spirochromenes obtained on the basis of 4-azaindoline" *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 18, 10, pp 1058.
- [33] Balli H. and R. Naef, (1980) "Photochrome moleküle: synthese und photochromie von spiropyrano (2H)[3, 2-f]-chinolinen und ihrer quartären salze" *Dyes and Pigments*, 1, 2, pp 139.
- [34] Haley N.F., (1978) "3-Methyl-2, 1-benzisoxazolium, benzisothiazolium, and indazolium salts as new active-methyl compounds" *The Journal of Organic Chemistry*, 43, 6, pp 1233.

- [35] Voloshin N., Author's Abstract of Thesis for Candidate of Chemical Sciences, in, Rostovon-Don, 1977.
- [36] Katsuyama H. and H. Ono, Jpn. Patent 73-34189, in: Chem. Abstr, 1973, pp. 80341f.
- [37] Chunaev Y.M., N. Przhiyalgovskaya, L. Kurkovskaya and M. Gal'bershtam, (1982) "Reaction of the Fischer base with 8-hydroxy-1-naphthaldehydes. Investigation of the reaction products by ^{13}C NMR spectroscopy" Chemistry of Heterocyclic Compounds, 18, 11, pp 1164.
- [38] Chunaev Y.M., N. Przhiyalgovskaya and M. Gal'bershtam, (1981) "Reaction of vinylogs of a Fischer base with salicylaldehydes" Chemistry of Heterocyclic Compounds, 17, 5, pp 476.
- [39] Chunaev Y.M. and N. Przhiyalgovskaya, (1982) "M. A. Gal'bershtam, and L. N. Kurkovskaya" Khim. Geterotsikl. Soedin, 3, pp 352.
- [40] Chunaev Y.M., N. Przhiyalgovskaya, M. Gal'bershtam, L. Kurkovskaya and M. Karpova, (1984) "Reaction of the Fischer base with nitro- and bromo-substituted o-hydroxycinnamaldehydes" Chemistry of Heterocyclic Compounds, 20, 6, pp 628.
- [41] Luk'yanov B., L. Nivorozhkin, Y.E. Chernysh and V. Minkin, (1985) "Photo- and thermochromic spirans. 16. 2-Oxo-3-phenyl-5, 5-dimethylspiro (1, 3-oxazolidine-4, 2'-[2h] chromenes)" Chemistry of Heterocyclic Compounds, 21, 8, pp 857.
- [42] Luk'yanov B., N. Ivanov, L. Nivorozhkin, V. Minkin and G. Borodkin, (1995) "Photochromic and thermochromic spiranes. 19. 2-thioxo-3-phenyl-5, 5-diisopropylspiro (1, 3-oxazolidine-4, 2'-[2h] chromenes)" Chemistry of Heterocyclic Compounds, 31, 9, pp 1096.
- [43] Luk'yanov B., Y.I. Ryabukhin, G. Dorofeenko, L. Nivorozhkin and V. Minkin, (1978) "Photochromic and thermochromic spirans" Chemistry of Heterocyclic Compounds, 14, 2, pp 122.
- [44] Reichardt C. and T. Welton, (2010) "Empirical parameters of solvent polarity" Solvents and solvent effects in organic chemistry, pp 425.
- [45] Ercole F., T.P. Davis and R.A. Evans, (2010) "Photo-responsive systems and biomaterials: photochromic polymers, light-triggered self-assembly, surface modification, fluorescence modulation and beyond" Polymer Chemistry, 1, 1, pp 37.

- [46] Hirshberg Y. and E. Fischer, (1954) "Photochromism and reversible multiple internal transitions in some spiro Pyrans at low temperatures. Part II" *J. Chem. Soc.*, pp 3129.
- [47] Berkovic G., V. Krongauz and V. Weiss, (2000) "Spiropyrans and spirooxazines for memories and switches" *Chem. Rev.*, 100, 5, pp 1741.
- [48] Song Y., C. Xu, W. Wei, J. Ren and X. Qu, (2011) "Light regulation of peroxidase activity by spiropyran functionalized carbon nanotubes used for label-free colorimetric detection of lysozyme" *Chem. Commun.*, 47, 32, pp 9083.
- [49] Byrne R. and D. Diamond, (2006) "Chemo/bio-sensor networks" *Nature materials*, 5, 6, pp 421.
- [50] Liu D., W. Chen, K. Sun, K. Deng, W. Zhang, Z. Wang and X. Jiang, (2011) "Resettable, multi-readout logic gates based on controllably reversible aggregation of gold nanoparticles" *Angew. Chem.*, 123, 18, pp 4189.
- [51] Byrne R., C. Ventura, F.B. Lopez, A. Walther, A. Heise and D. Diamond, (2010) "Characterisation and analytical potential of a photo-responsive polymeric material based on spiropyran" *Biosens. Bioelectron.*, 26, 4, pp 1392.
- [52] Byrne R.J., S.E. Stitzel and D. Diamond, (2006) "Photo-regenerable surface with potential for optical sensing" *J. Mater. Chem.*, 16, 14, pp 1332.
- [53] Scarmagnani S., Z. Walsh, C. Slater, N. Alhashimy, B. Paull, M. Macka and D. Diamond, (2008) "Polystyrene bead-based system for optical sensing using spiropyran photoswitches" *J. Mater. Chem.*, 18, 42, pp 5063.
- [54] Raymo F.M., (2002) "Digital processing and communication with molecular switches" *Adv. Mater.*, 14, 6, pp 401.
- [55] Ipe B.I., S. Mahima and K.G. Thomas, (2003) "Light-induced modulation of self-assembly on spiropyran-capped gold nanoparticles: a potential system for the controlled release of amino acid derivatives" *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 24, pp 7174.
- [56] Shao N., J. Jin, H. Wang, J. Zheng, R. Yang, W. Chan and Z. Abliz, (2010) "Design of bis-spiropyran ligands as dipolar molecule receptors and application to in vivo glutathione fluorescent probes" *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2, pp 725.
- [57] Andersson J., S. Li, P. Lincoln and J. Andréasson, (2008) "Photoswitched DNA-binding of a photochromic spiropyran" *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 36, pp 11836.

- [58] Wojtyk J.T., A. Wasey, N.-N. Xiao, P.M. Kazmaier, S. Hoz, C. Yu, R.P. Lemieux and E. Buncl, **(2007)** "Elucidating the mechanisms of acidochromic spiropyran-merocyanine interconversion" *The Journal of Physical Chemistry A*, 111, 13, pp 2511.
- [59] Raymo F.M. and S. Giordani, **(2001)** "Signal communication between molecular switches" *Org. Lett.*, 3, 22, pp 3475.
- [60] Cui L., H. Zhang, G. Zhang, Y. Zhou, L. Fan, L. Shi, C. Zhang, S. Shuang and C. Dong, **(2018)** "Substituent effect on the acid-induced isomerization of spiropyran compounds" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 202, pp 13.
- [61] Samat A. and V. Lokshin, Thermochromism of organic compounds, in: *Organic photochromic and thermochromic compounds*, Springer, 2002, pp. 415.
- [62] Yildiz I., S. Impellizzeri, E. Deniz, B. McCaughan, J.F. Callan and F.M. Raymo, **(2011)** "Supramolecular strategies to construct biocompatible and photoswitchable fluorescent assemblies" *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 4, pp 871.
- [63] Huang C.Q., Y. Wang, C.Y. Hong and C.Y. Pan, **(2011)** "Spiropyran-based polymeric vesicles: preparation and photochromic properties" *Macromol. Rapid Commun.*, 32, 15, pp 1174.
- [64] Bell N.S. and M. Piech, **(2006)** "Photophysical Effects between Spirobenzopyran–Methyl methacrylate-Functionalized Colloidal Particles" *Langmuir*, 22, 4, pp 1420.
- [65] Roy D., J.N. Cambre and B.S. Sumerlin, **(2010)** "Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials" *Prog. Polym. Sci.*, 35, 1-2, pp 278.
- [66] Davis D.A., A. Hamilton, J. Yang, L.D. Cremer, D. Van Gough, S.L. Potisek, M.T. Ong, P.V. Braun, T.J. Martínez and S.R. White, **(2009)** "Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials" *Nature*, 459, 7243, pp 68.
- [67] Lee C.K., D.A. Davis, S.R. White, J.S. Moore, N.R. Sottos and P.V. Braun, **(2010)** "Force-induced redistribution of a chemical equilibrium" *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 45, pp 16107.
- [68] Hur G.H., J.L. Meier, J. Baskin, J.A. Codelli, C.R. Bertozzi, M.A. Marahiel and M.D. Burkart, **(2009)** "Crosslinking studies of protein-protein interactions in nonribosomal peptide biosynthesis" *Chemistry & biology*, 16, 4, pp 372.

- [69] Cleary J.D., L.A. Walker and R.L. Hawke, (2005) "Antimycotic drug discovery in the age of genomics" *American Journal of Pharmacogenomics*, 5, 6, pp 365.
- [70] Smith A.B., S.M. Pitram, A.M. Boldi, M.J. Gaunt, C. Sfougataki and W.H. Moser, (2003) "Multicomponent Linchpin couplings. Reaction of dithiane anions with terminal epoxides, epichlorohydrin, and vinyl epoxides: Efficient, rapid, and stereocontrolled assembly of advanced fragments for complex molecule synthesis" *Journal of the American Chemical Society*, 125, 47, pp 14435.
- [71] Austin C.P., L.S. Brady, T.R. Insel and F.S. Collins, NIH molecular libraries initiative, in, *American Association for the Advancement of Science*, 2004.
- [72] Maddry J.A., S. Ananthan, R.C. Goldman, J.V. Hobrath, C.D. Kwong, C. Maddox, L. Rasmussen, R.C. Reynolds, J.A. Secrist III and M.I. Sosa, (2009) "Antituberculosis activity of the molecular libraries screening center network library" *Tuberculosis*, 89, 5, pp 354.
- [73] Patterson D.E., R.D. Cramer, A.M. Ferguson, R.D. Clark and L.E. Weinberger, (1996) "Neighborhood behavior: a useful concept for validation of "molecular diversity" descriptors" *Journal of medicinal chemistry*, 39, 16, pp 3049.
- [74] Martin Y.C., (2001) "Diverse viewpoints on computational aspects of molecular diversity" *Journal of combinatorial chemistry*, 3, 3, pp 231.
- [75] Shakeel F., M.F. AlAjmi, N. Haq, N.A. Siddiqui, P. Alam and A.J. Al-Rehaily, (2016) "Solubility and thermodynamic function of a bioactive compound bergenin in various pharmaceutically acceptable neat solvents at different temperatures" *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 101, pp 19.
- [76] Berry D.J., C.C. Seaton, W. Clegg, R.W. Harrington, S.J. Coles, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, R. Storey, W. Jones and T. Friscic, (2008) "Applying hot-stage microscopy to co-crystal screening: a study of nicotinamide with seven active pharmaceutical ingredients" *Crystal Growth and Design*, 8, 5, pp 1697.
- [77] Bohacek R.S., C. McMartin and W.C. Guida, (1996) "The art and practice of structure-based drug design: a molecular modeling perspective" *Medicinal research reviews*, 16, 1, pp 3.
- [78] Malkoch M., R.J. Thibault, E. Drockenmuller, M. Messerschmidt, B. Voit, T.P. Russell and C.J. Hawker, (2005) "Orthogonal approaches to the simultaneous and cascade

functionalization of macromolecules using click chemistry" *Journal of the American Chemical Society*, 127, 42, pp 14942.

[79] Michael A., (1893) "Ueber die einwirkung von diazobenzolimid auf acetylendicarbonsäuremethylester" *Journal für praktische Chemie*, 48, 1, pp 94.

[80] Huisgen R., H. Gotthardt, H. Bayer and F. Schaefer, (1964) "A New Type of Mesoionic Aromatic Compound and Its 1, 3-Dipolar Cycloaddition Reactions with Acetylene Derivatives" *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3, 2, pp 136.

[81] Tornøe C.W., C. Christensen and M. Meldal, (2002) "Peptidotriazoles on solid phase: [1, 2, 3]-triazoles by regiospecific copper (I)-catalyzed 1, 3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides" *The Journal of organic chemistry*, 67, 9, pp 3057.

[82] Moses J.E. and A.D. Moorhouse, (2007) "The growing applications of click chemistry" *Chemical Society Reviews*, 36, 8, pp 1249.

[83] Mandhare A., P. Banerjee, S. Bhutkar and R. Hirwani, (2014) "Click chemistry for diagnosis: a patent review on exploitation of its emerging trends" *Expert opinion on therapeutic patents*, 24, 12, pp 1287.

[84] Han Y., L. Yuan, G. Li, L. Huang, T. Qin, F. Chu and C. Tang, (2016) "Renewable polymers from lignin via copper-free thermal click chemistry" *Polymer*, 83, pp 92.

[85] Oria L., R. Aguado, J.A. Pomposo and J. Colmenero, (2010) "A versatile "click" chemistry precursor of functional polystyrene nanoparticles" *Advanced Materials*, 22, 28, pp 3038.

[86] YU C., N. YU, W. ZHOU, Y.-M. CHEN and L. ZHANG, (2010) "Application of "click chemistry" in synthesis of radiopharmaceuticals" *Progress in Chemistry*, 22, 08, pp 1591.

[87] Bayraktar A., B. Saraçoğlu, Ç. Gölgelioğlu and A. Tuncel, (2012) "Click-chemistry for surface modification of monodisperse-macroporous particles" *Journal of colloid and interface science*, 365, 1, pp 63.

[88] Gao Y., Z. Zhang, L. Chen, W. Gu and Y. Li, (2009) "Synthesis of 6-N, N, N-trimethyltriazole chitosan via "click chemistry" and evaluation for gene delivery" *Biomacromolecules*, 10, 8, pp 2175.

- [89] Prim D., F. Rebeaud, V. Cosandey, R. Marti, P. Passerauband M.E. Pfeifer, **(2013)** "ADIBO-based "click" chemistry for diagnostic peptide micro-array fabrication: physicochemical and assay characteristics" *Molecules*, 18, 8, pp 9833.
- [90] Arumugam S., S.V. Orski, N.E. Mbua, C. McNitt, G.-J. Boons, J. Locklinand V.V. Popik, **(2013)** "Photo-click chemistry strategies for spatiotemporal control of metal-free ligation, labeling, and surface derivatization" *Pure and Applied Chemistry*, 85, 7, pp 1499.
- [91] Ramachary D.B.and C.F. Barbas III, **(2004)** "Towards Organo-Click Chemistry: Development of Organocatalytic Multicomponent Reactions Through Combinations of Aldol, Wittig, Knoevenagel, Michael, Diels–Alder and Huisgen Cycloaddition Reactions" *Chemistry–A European Journal*, 10, 21, pp 5323.
- [92] Martínek M., L. Filipová, J. Galeta, L. Ludvíkováand P. Klán, **(2016)** "Photochemical Formation of Dibenzosilacyclohept-4-yne for Cu-Free Click Chemistry with Azides and 1, 2, 4, 5-Tetrazines" *Organic letters*, 18, 19, pp 4892.
- [93] Vieyres A., T. Lam, R. Gillet, G. Franc, A. Castonguayand A. Kakkar, **(2010)** "Combined CuI-catalysed alkyne–azide cycloaddition and furan–maleimide Diels–Alder "click" chemistry approach to thermoresponsive dendrimers" *Chemical communications*, 46, 11, pp 1875.
- [94] Hansell C.F., P. Espeel, M.M. Stamenovic, I.A. Barker, A.P. Dove, F.E. Du Prezand R.K. O'Reilly, **(2011)** "Additive-free clicking for polymer functionalization and coupling by tetrazine–norbornene chemistry" *Journal of the American Chemical Society*, 133, 35, pp 13828.
- [95] Liu Y., D.D. Díaz, A.A. Accurso, K.B. Sharpless, V.V. Fokinand M. Finn, **(2007)** "Click chemistry in materials synthesis. III. Metal-adhesive polymers from Cu (I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition Part A Polymer chemistry" pp
- [96] Tale R.H., V.B. Gopulaand G.K. Toradmal, **(2015)** "'Click'ligand for 'click'chemistry:(1-(4-methoxybenzyl)-1-H-1, 2, 3-triazol-4-yl) methanol (MBHTM) accelerated copper-catalyzed [3+ 2] azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) at low catalyst loading" *Tetrahedron letters*, 56, 43, pp 5864.
- [97] Mespouille L., O. Coulembier, D. Paneva, P. Degée, I. Rashkovand P. Dubois, **(2008)** "Synthesis of adaptative and amphiphilic polymer model conetworks by versatile combination of ATRP, ROP, and" Click chemistry" Part A Polymer chemistry" pp

- [98] Scheunemann M., L. Hennig, U. Funke and J. Steinbach, (2011) "High regiocontrol in the nucleophilic ring opening of 1-alkyl-3, 4-epoxypiperidines with amines—a short-step synthesis of 4-fluorobenzyltrozamicol and novel anilidopiperidines" *Tetrahedron*, 67, 19, pp 3448.
- [99] Markiewicz K., A. Wilczewska, O. Chernyaeva and K. Winkler, (2014) "Ring-opening reactions of epoxidized SWCNT with nucleophilic agents: a convenient way for sidewall functionalization" *New Journal of Chemistry*, 38, 6, pp 2670.
- [100] Ganguly B., (2004) "A semi-empirical and density functional study on the origin of regioselective epoxy-ring opening of 2' 3'-lyxoanhydrothymidine" *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 673, 1-3, pp 127.
- [101] Sax M., R. Fröhlich, D. Schepmann and B. Wünsch, *Synthesis and NMDA Receptor Affinity of Ring and Side Chain Homologues of Dexoxadrol*, in, Wiley Online Library, 2008.
- [102] Hong Z.-Y., C. Lv, A.-A. Liu, S.-L. Liu, E.-Z. Sun, Z.-L. Zhang, A.-W. Lei and D.-W. Pang, (2015) "Clicking hydrazine and aldehyde: the way to labeling of viruses with quantum dots" *ACS nano*, 9, 12, pp 11750.
- [103] Medina F.G., J.G. Marrero, M. Macías-Alonso, M.C. González, I. Córdova-Guerrero, A.G.T. García and S. Osegueda-Robles, (2015) "Coumarin heterocyclic derivatives: chemical synthesis and biological activity" *Natural product reports*, 32, 10, pp 1472.
- [104] ZHENG D.-g. and Y.-w. YU, (2008) "Synthesis of n-Alkyl Aldehyde Acetals of D-isoascorbic Acid" *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 4, pp
- [105] Pounder R.J., M.J. Stanford, P. Brooks, S.P. Richards and A.P. Dove, (2008) "Metal free thiol–maleimide ‘Click’ reaction as a mild functionalisation strategy for degradable polymers" *Chemical communications*, 41, pp 5158.
- [106] Stanford M.J. and A.P. Dove, (2009) "One-pot synthesis of α , ω -chain end functional, stereoregular, star-shaped poly (lactide)" *Macromolecules*, 42, 1, pp 141.
- [107] Lowe A.B., C.E. Hoyle and C.N. Bowman, (2010) "Thiol-yne click chemistry: A powerful and versatile methodology for materials synthesis" *Journal of Materials Chemistry*, 20, 23, pp 4745.

- [108] Wang Z.-C., X.-D. Xu, C.-S. Chen, L. Yun, J.-C. Song, X.-Z. Zhang and R.-X. Zhuo, **(2010)** "In situ formation of thermosensitive PNIPAAm-based hydrogels by Michael-type addition reaction" *ACS applied materials & interfaces*, 2, 4, pp 1009.
- [109] Rutherglen B.G., R.A. McBath, Y.L. Huang and D.A. Shipp, **(2010)** "Polyanhydride networks from thiol–ene polymerizations" *Macromolecules*, 43, 24, pp 10297.
- [110] Chan J.W., J. Shin, C.E. Hoyle, C.N. Bowman and A.B. Lowe, **(2010)** "Synthesis, thiol–yne “click” photopolymerization, and physical properties of networks derived from novel multifunctional alkynes" *Macromolecules*, 43, 11, pp 4937.
- [111] Fairbanks B.D., T.F. Scott, C.J. Kloxin, K.S. Anseth and C.N. Bowman, **(2009)** "Thiol–Yne photopolymerizations: novel mechanism, kinetics, and step-growth formation of highly cross-linked networks" *Macromolecules*, 42, 1, pp 211.
- [112] Park H.Y., C.J. Kloxin, T.F. Scott and C.N. Bowman, **(2010)** "Stress relaxation by addition-fragmentation chain transfer in highly crosslinked thiol-yne networks" *Macromolecules*, 43, 24, pp 10188.
- [113] Posner T., **(1905)** "Information on unsaturated compounds II. The addition of mercaptan to unsaturated hydrocarbon" *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 38, pp 646.
- [114] Kharasch M., E.M. MAY and F.R. MAYO, **(1938)** "The peroxide effect in the addition of reagents to unsaturated compounds. XVIII. The addition and substitution of bisulfite" *The Journal of Organic Chemistry*, 3, 2, pp 175.
- [115] Fouassier J.-P. and J.F. Rabek, *Radiation curing in polymer science and technology: Practical aspects and applications*, Springer Science & Business Media, 1993.
- [116] Hoyle C.E., T.Y. Lee and T. Roper, **(2004)** "Thiol–enes: Chemistry of the past with promise for the future" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 21, pp 5301.
- [117] Hoyle C.E. and C.N. Bowman, **(2010)** "Thiol–ene click chemistry" *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 9, pp 1540.
- [118] Hoyle C.E., A.B. Lowe and C.N. Bowman, **(2010)** "Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis" *Chemical Society Reviews*, 39, 4, pp 1355.

- [119] El-Sagheer A.H. and T. Brown, (2010) "Click chemistry with DNA" *Chemical Society Reviews*, 39, 4, pp 1388.
- [120] Kumar R., A. El-Sagheer, J. Tumpane, P. Lincoln, L.M. Wilhelmsson and T. Brown, (2007) "Template-directed oligonucleotide strand ligation, covalent intramolecular DNA circularization and catenation using click chemistry" *Journal of the American Chemical Society*, 129, 21, pp 6859.
- [121] Zhou Q.-H., J.-K. Zheng, Z. Shen, X.-H. Fan, X.-F. Chen and Q.-F. Zhou, (2010) "Synthesis and hierarchical self-assembly of rod-rod block copolymers via click chemistry between mesogen-jacketed liquid crystalline polymers and helical polypeptides" *Macromolecules*, 43, 13, pp 5637.
- [122] Goldmann A.S., A. Walther, L. Nebhani, R. Joso, D. Ernst, K. Loos, C. Barner-Kowollik, L. Barner and A.H. Müller, (2009) "Surface modification of poly (divinylbenzene) microspheres via thiol-ene chemistry and alkyne-azide click reactions" *Macromolecules*, 42, 11, pp 3707.
- [123] Wu X.-M., L.-L. Wang, Y. Wang, J.-S. Gu and H.-Y. Yu, (2012) "Surface modification of polypropylene macroporous membrane by marrying RAFT polymerization with click chemistry" *Journal of membrane science*, 421, pp 60.
- [124] Wong C.-H. and S.C. Zimmerman, (2013) "Orthogonality in organic, polymer, and supramolecular chemistry: from Merrifield to click chemistry" *Chemical Communications*, 49, 17, pp 1679.
- [125] Binder W.H., R. Sachsenhofer, C.J. Straif and R. Zirbs, (2007) "Surface-modified nanoparticles via thermal and Cu (I)-mediated "click" chemistry: generation of luminescent CdSe nanoparticles with polar ligands guiding supramolecular recognition" *Journal of materials chemistry*, 17, 20, pp 2125.
- [126] Whittaker M.R., C.N. Urbani and M.J. Monteiro, (2006) "Synthesis of 3-miktoarm stars and 1st generation mikto dendritic copolymers by "living" radical polymerization and "click" chemistry" *Journal of the American Chemical Society*, 128, 35, pp 11360.
- [127] Gopin A., S. Ebner, B. Attali and D. Shabat, (2006) "Enzymatic activation of second-generation dendritic prodrugs: conjugation of self-immolative dendrimers with poly (ethylene glycol) via click chemistry" *Bioconjugate chemistry*, 17, 6, pp 1432.

- [128] Lutz J.F., H.G. Börner and K. Weichenhan, (2005) "Combining atom transfer radical polymerization and click chemistry: a versatile method for the preparation of end-functional polymers" *Macromolecular Rapid Communications*, 26, 7, pp 514.
- [129] Wang Y., J. Chen, J. Xiang, H. Li, Y. Shen, X. Gao and Y. Liang, (2009) "Synthesis and characterization of end-functional polymers on silica nanoparticles via a combination of atom transfer radical polymerization and click chemistry" *Reactive and Functional Polymers*, 69, 6, pp 393.
- [130] Ghosh K.K., H.-H. Ha, N.-Y. Kang, Y. Chandran and Y.-T. Chang, (2011) "Solid phase combinatorial synthesis of a xanthone library using click chemistry and its application to an embryonic stem cell probe" *Chemical Communications*, 47, 26, pp 7488.
- [131] Ismail H.M., V.E. Barton, M. Panchana, S. Charoensutthivarakul, G.A. Biagini, S.A. Ward and P.M. O'Neill, (2016) "A click chemistry-based proteomic approach reveals that 1, 2, 4-trioxolane and artemisinin antimalarials share a common protein alkylation profile" *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 22, pp 6401.
- [132] Zhang X., X. He, L. Chen and Y. Zhang, (2014) "A combination of distillation–precipitation polymerization and click chemistry: fabrication of boronic acid functionalized Fe₃O₄ hybrid composites for enrichment of glycoproteins" *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 21, pp 3254.
- [133] Crow J.M., New tools for biomedicine just a click away, in, ROYAL SOC CHEMISTRY THOMAS GRAHAM HOUSE, SCIENCE PARK, MILTON RD, CAMBRIDGE ..., 2006.
- [134] Astruc D., L. Liang, A. Rapakousiou and J. Ruiz, (2012) "Click dendrimers and triazole-related aspects: catalysts, mechanism, synthesis, and functions. A bridge between dendritic architectures and nanomaterials" *Accounts of chemical research*, 45, 4, pp 630.
- [135] Tron G.C., T. Pirali, R.A. Billington, P.L. Canonico, G. Sorba and A.A. Genazzani, (2008) "Click chemistry reactions in medicinal chemistry: Applications of the 1, 3-dipolar cycloaddition between azides and alkynes" *Medicinal research reviews*, 28, 2, pp 278.
- [136] Mamidyala S.K. and M. Finn, (2010) "In situ click chemistry: probing the binding landscapes of biological molecules" *Chemical Society Reviews*, 39, 4, pp 1252.

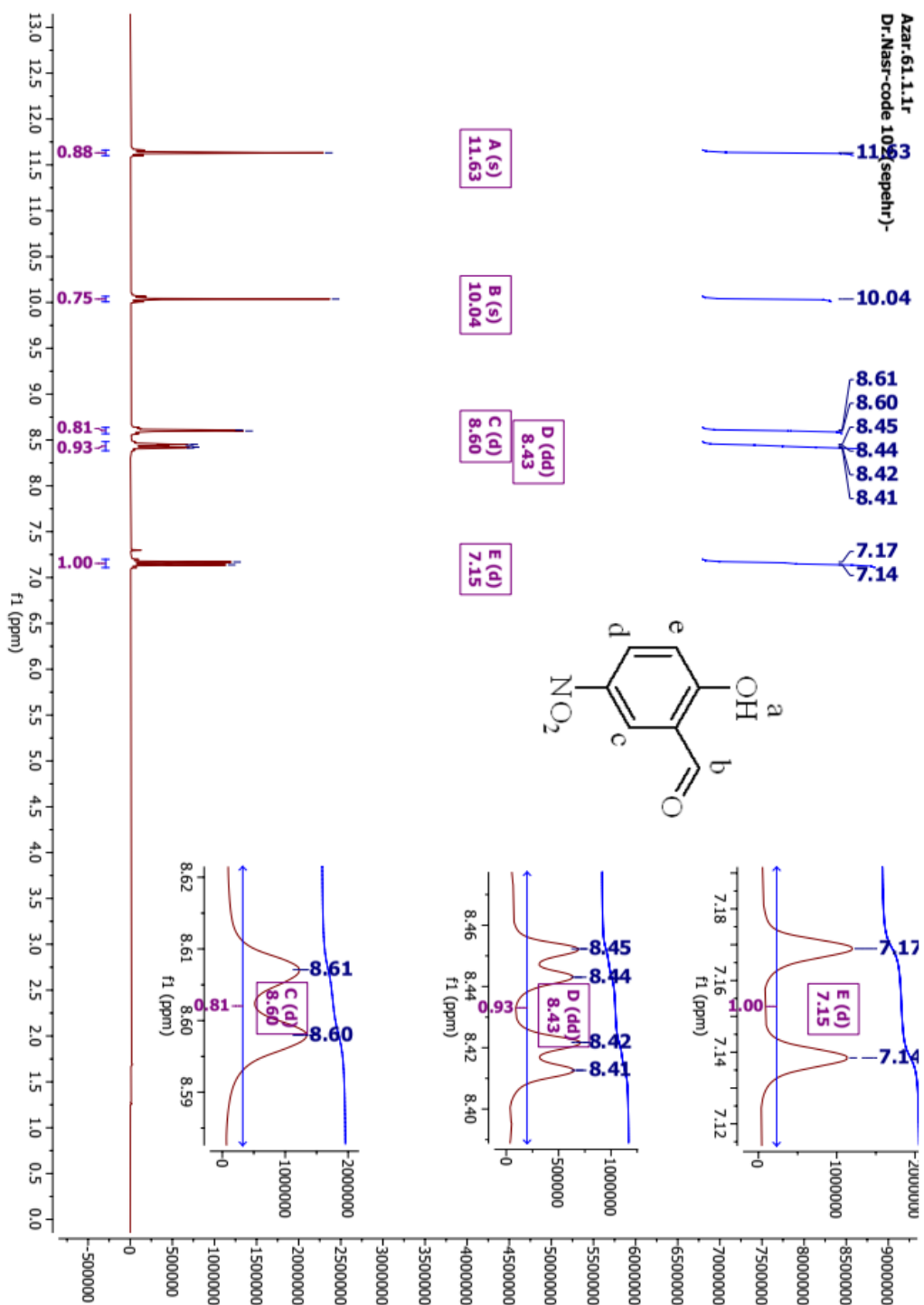
- [137] Cernat A., M. Tertis, C. Cristea and R. Sandulescu, (2015) "Applications of click chemistry in the development of electrochemical sensors" *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, pp 6324.
- [138] Liu Y., Y. Yu, J.W. Lam, Y. Hong, M. Faisal, W.Z. Yuan and B.Z. Tang, (2010) "Simple Biosensor with High Selectivity and Sensitivity: Thiol-Specific Biomolecular Probing and Intracellular Imaging by AIE Fluorogen on a TLC Plate through a Thiol–Ene Click Mechanism" *Chemistry–A European Journal*, 16, 28, pp 8433.
- [139] Chu C. and R. Liu, (2011) "Application of click chemistry on preparation of separation materials for liquid chromatography" *Chemical Society Reviews*, 40, 5, pp 2177.
- [140] Fugier E., A. Dumont, A. Malleron, E. Poquet, J.M. Pons, A. Baron, B. Vauzeilles and S. Dukan, (2015) "Rapid and specific enrichment of culturable gram negative bacteria using non-lethal copper-free click chemistry coupled with magnetic beads separation" *PLoS One*, 10, 6, pp e0127700.
- [141] N'Guyen T.T., H.T. Duong, J. Basuki, V. Montembault, S. Pascual, C. Guibert, J. Fresnais, C. Boyer, M.R. Whittaker and T.P. Davis, (2013) "Functional iron oxide magnetic nanoparticles with hyperthermia-induced drug release ability by using a combination of orthogonal click reactions" *Angewandte Chemie*, 125, 52, pp 14402.
- [142] Wu X., L. Zhou, Y. Su and C.-M. Dong, (2015) "Comb-like poly (L-cysteine) derivatives with different side groups: synthesis via photochemistry and click chemistry, multi-responsive nanostructures, triggered drug release and cytotoxicity" *Polymer Chemistry*, 6, 38, pp 6857.
- [143] Lutz J.-F., H.G. Börner and K. Weichenhan, (2006) "Combining ATRP and “click” chemistry: a promising platform toward functional biocompatible polymers and polymer bioconjugates" *Macromolecules*, 39, 19, pp 6376.
- [144] Gao H., G. Louche, B.S. Sumerlin, N. Jahed, P. Golas and K. Matyjaszewski, (2005) "Gradient polymer elution chromatographic analysis of α , ω -dihydroxypolystyrene synthesized via ATRP and click chemistry" *Macromolecules*, 38, 22, pp 8979.
- [145] Gozgen A., A. Dag, H. Durmaz, O. Sirkecioglu, G. Hizal and U. Tunca, (2009) "ROMP-NMP-ATRP combination for the preparation of 3-miktoarm star terpolymer via click chemistry" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47, 2, pp 497.

- [146] Sakai K., Y. Imaizumi, T. Oguchi, H. Sakai and M. Abe, (2010) "Adsorption characteristics of spiropyran-modified cationic surfactants at the silica/aqueous solution interface" *Langmuir*, 26, 12, pp 9283.
- [147] Zhao X., L. Jin, H. Shi, W. Tong, D. Gorin, Y. Kotelevtsev and Z. Mao, (2020) "Recent advances of designing dynamic surfaces to regulate cell adhesion" *Colloid and Interface Science Communications*, 35, pp 100249.
- [148] Chen J., P. Zhang, G. Fang, P. Yi, X. Yu, X. Li, F. Zeng and S. Wu, (2011) "Synthesis and characterization of novel reversible photoswitchable fluorescent polymeric nanoparticles via one-step miniemulsion polymerization" *The Journal of Physical Chemistry B*, 115, 13, pp 3354.
- [149] Guha S., G.K. Shaw, T.M. Mitcham, R.R. Bouchard and B.D. Smith, (2016) "Croconaine rotaxane for acid activated photothermal heating and ratiometric photoacoustic imaging of acidic pH" *Chemical Communications*, 52, 1, pp 120.
- [150] Li H., Z.J. Luan, G.W. Zheng and J.H. Xu, (2015) "Efficient synthesis of chiral indolines using an imine reductase from *Paenibacillus lactis*" *Advanced Synthesis & Catalysis*, 357, 8, pp 1692.
- [151] Elshaarawy R.F., I.M. Eldeen and E.M. Hassan, (2017) "Efficient synthesis and evaluation of bis-pyridinium/bis-quinolinium metallosalophens as antibiotic and antitumor candidates" *Journal of Molecular Structure*, 1128, pp 162.
- [152] Razi S.S., R. Ali, P. Srivastava and A. Misra, (2014) "A selective quinoline-derived fluorescent chemodosimeter to detect cyanide in aqueous medium" *Tetrahedron Letters*, 55, 5, pp 1052.
- [153] Tang R.r., K.l. Huang, Z.l. Tang and Q. Yang, (2007) "Synthesis of Novel (p-Substituted Styryl) Spirobenzopyrans" *Synthetic communications*, 37, 8, pp 1347.
- [154] Yang Y., J. Guan, P. Qiu and Q. Kan, (2010) "Synthesis, characterization and catalytic properties of heterogeneous iron (III) tetradentate Schiff base complexes for the aerobic epoxidation of styrene" *Transition Metal Chemistry*, 35, 3, pp 263.
- [155] Braude E. and M. Gal'bershtam, (1978) "3-Nitro-5-chloromethylsalicylaldehyde in the synthesis of photochromic spirochromenes of the indoline series" *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 14, 2, pp 153.

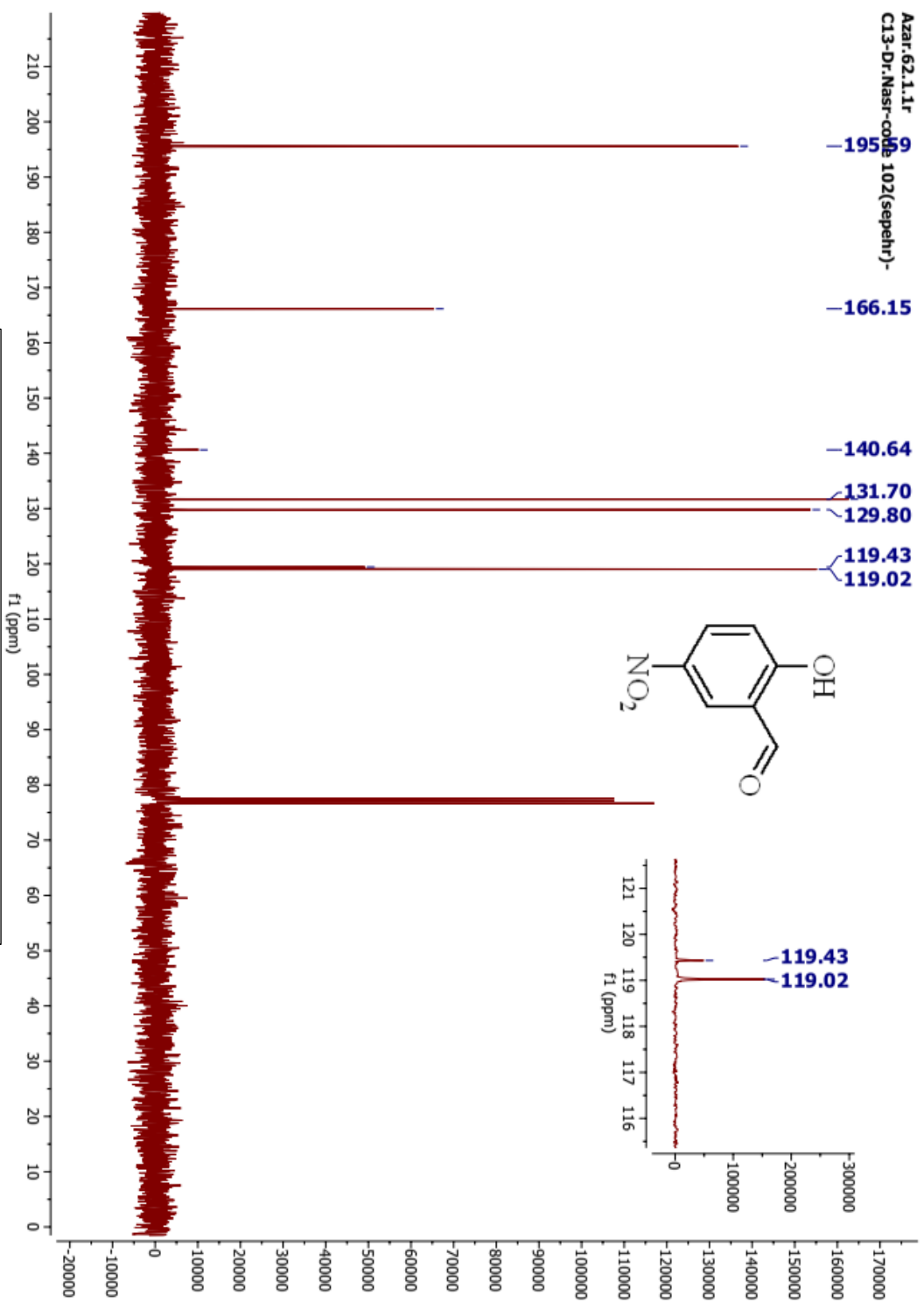
- [156] Luger P., M. Prostand R. Charlier, (1959) "Drivs propargyliques. 1er mmoire. Carbinols, carbamates et esters propynyliques, et leur activit hypnotique" *Helvetica Chimica Acta*, 42, 7, pp 2379.
- [157] Ren L. and N. Jiao, (2014) "PdCl₂ catalyzed efficient assembly of organic azides, CO, and alcohols under mild conditions: a direct approach to synthesize carbamates" *Chemical Communications*, 50, 28, pp 3706.
- [158] Kloss F., U. Khn, B.O. Jahn, M.D. Hager, H. Grls and U.S. Schubert, (2011) "Metal-Free 1, 5-Regioselective Azide–Alkyne [3+ 2]-Cycloaddition" *Chemistry–An Asian Journal*, 6, 10, pp 2816.
- [159] Maria de Lourdes G.F., L.C. Pinheiro, O.A. Santos-Filho, M.D. Peanha, C.Q. Sacramento, V. Machado, V.F. Ferreira, T.M.L. Souza and N. Boechat, (2014) "Design, synthesis, and antiviral activity of new 1 H-1, 2, 3-triazole nucleoside ribavirin analogs" *Medicinal Chemistry Research*, 23, 3, pp 1501.
- [160] Liang S., H. Li, L. Shen, H. Li, Z. Mao and H. Li, (2016) "Measurement and correlation of the solubility of (1-benzyl-1H-1, 2, 3-triazole-4-yl) methanol in water and alcohols at temperatures from 292.15 K to 310.15 K" *Thermochimica Acta*, 630, pp 1.
- [161] Li T., L. Yu, D. Jin, B. Chen, L. Li, L. Chen and Y. Li, (2013) "A colorimetric and fluorescent probe for fluoride anions based on a phenanthroimidazole–cyanine platform" *Analytical Methods*, 5, 6, pp 1612.
- [162] Illy H. and L. Funderburk, (1968) "Fischer indole synthesis. Direction of cyclization of isopropylmethyl ketone phenylhydrazone" *The Journal of Organic Chemistry*, 33, 11, pp 4283.
- [163] Ventura C., P. Thornton, S. Giordani and A. Heise, (2014) "Synthesis and photochemical properties of spiropyran graft and star polymers obtained by ‘click’ chemistry" *Polymer Chemistry*, 5, 21, pp 6318.
- [164] Bertoldo M., S. Nazzi, G. Zampano and F. Ciardelli, (2011) "Synthesis and photochromic response of a new precisely functionalized chitosan with “clicked” spiropyran" *Carbohydrate polymers*, 85, 2, pp 401.
- [165] Ahluwalia V., P. Bhagat, R. Aggarwal and R. Chandra, *Intermediates for organic synthesis*, IK International Pvt Ltd, 2010.

[166] Arakawa S.i., H. Kondo and J.e. Seto, (1985) "Photochromism. Synthesis and properties of indolinospirobenzothiopyrans" Chemistry Letters, 14, 12, pp 1805.

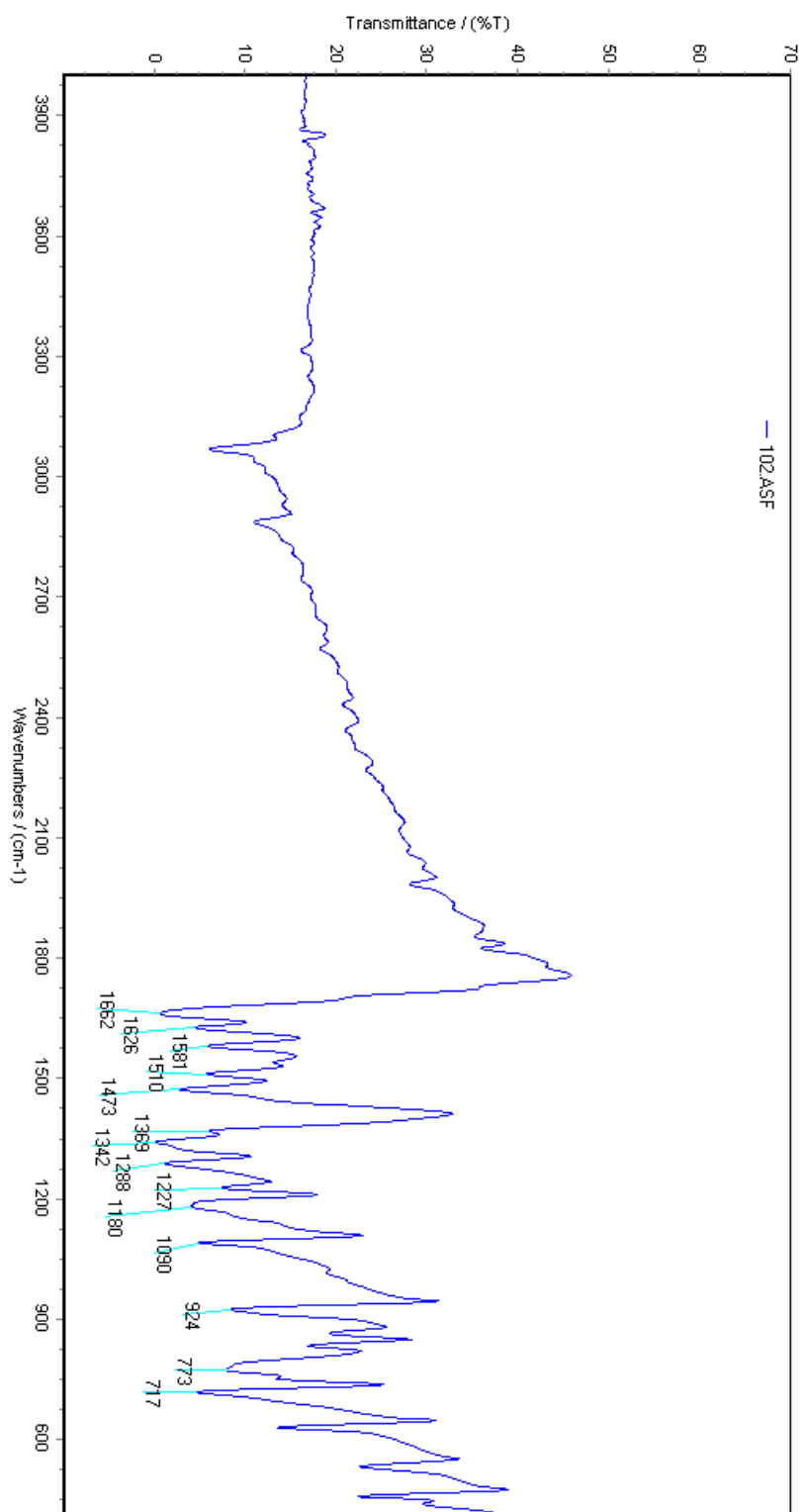
پوست



پوست ۱: طیف ^1H NMR ترکیب ۵-نیتروسایسیل آلدهید در CDCl_3



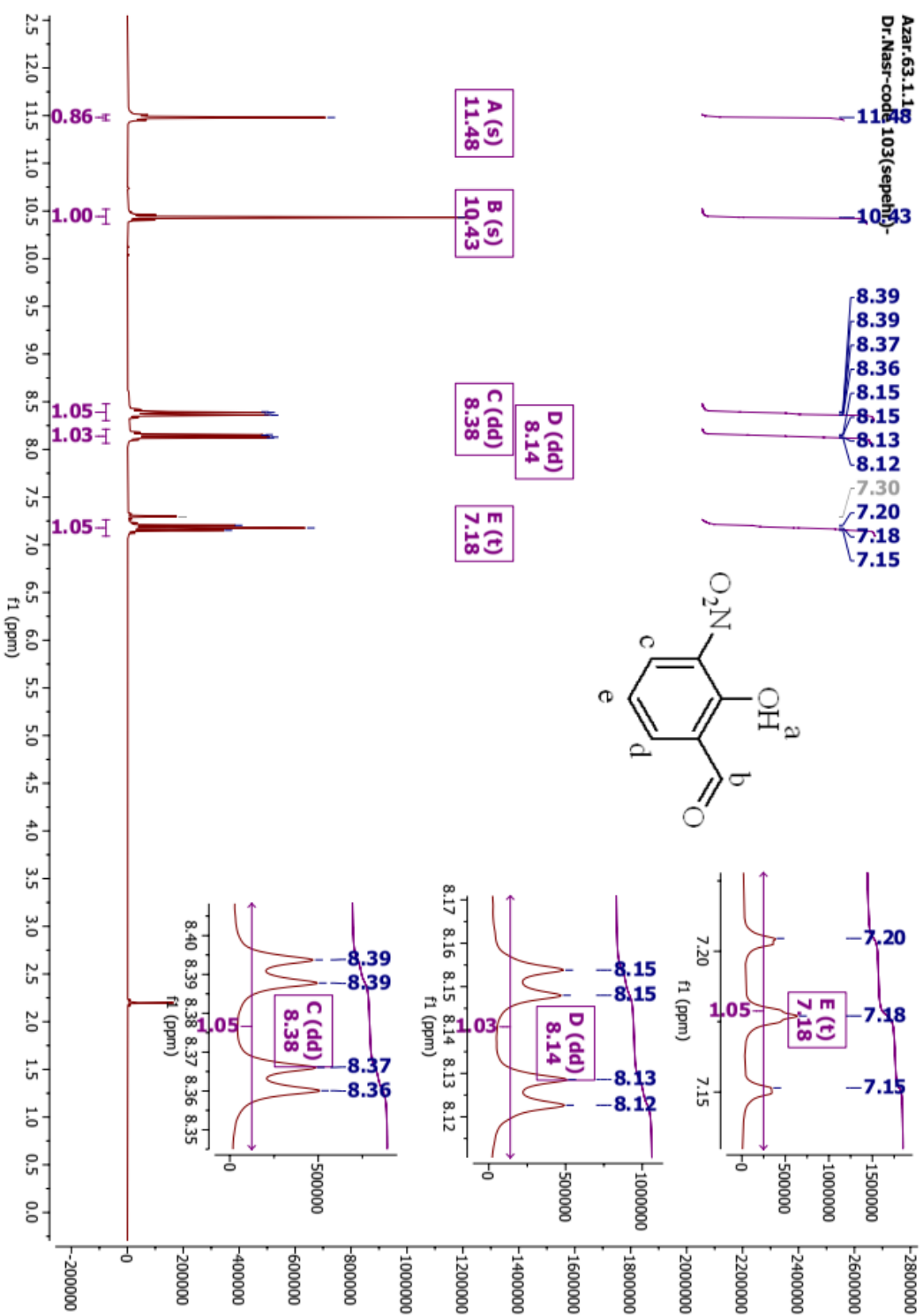
پیوست ۲: طیف ^{13}C -NMR ترکیب ۵-نیترو سالیسیل آلدهید در CDCl_3



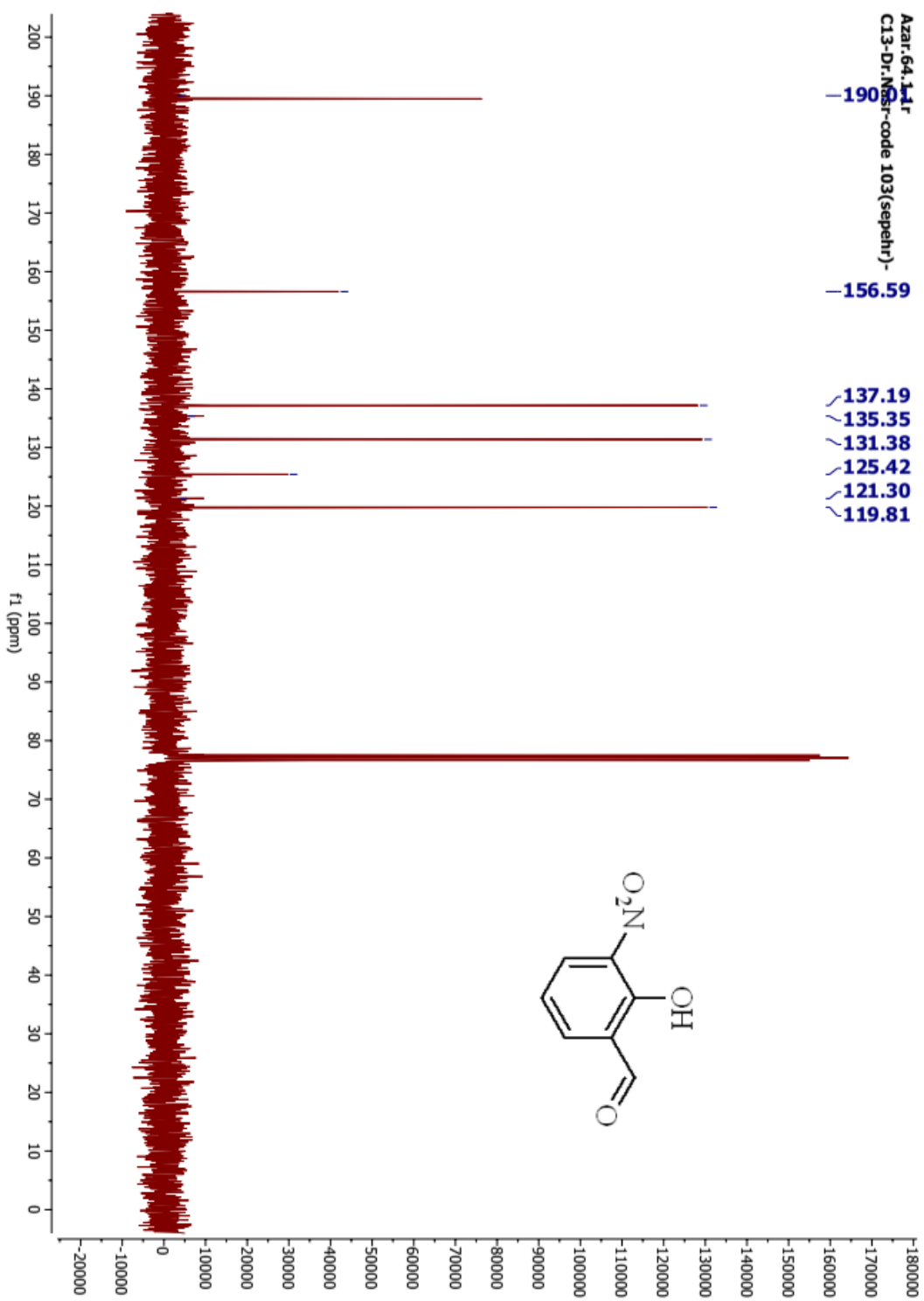
Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2002/12/1 6:28 102.ASF

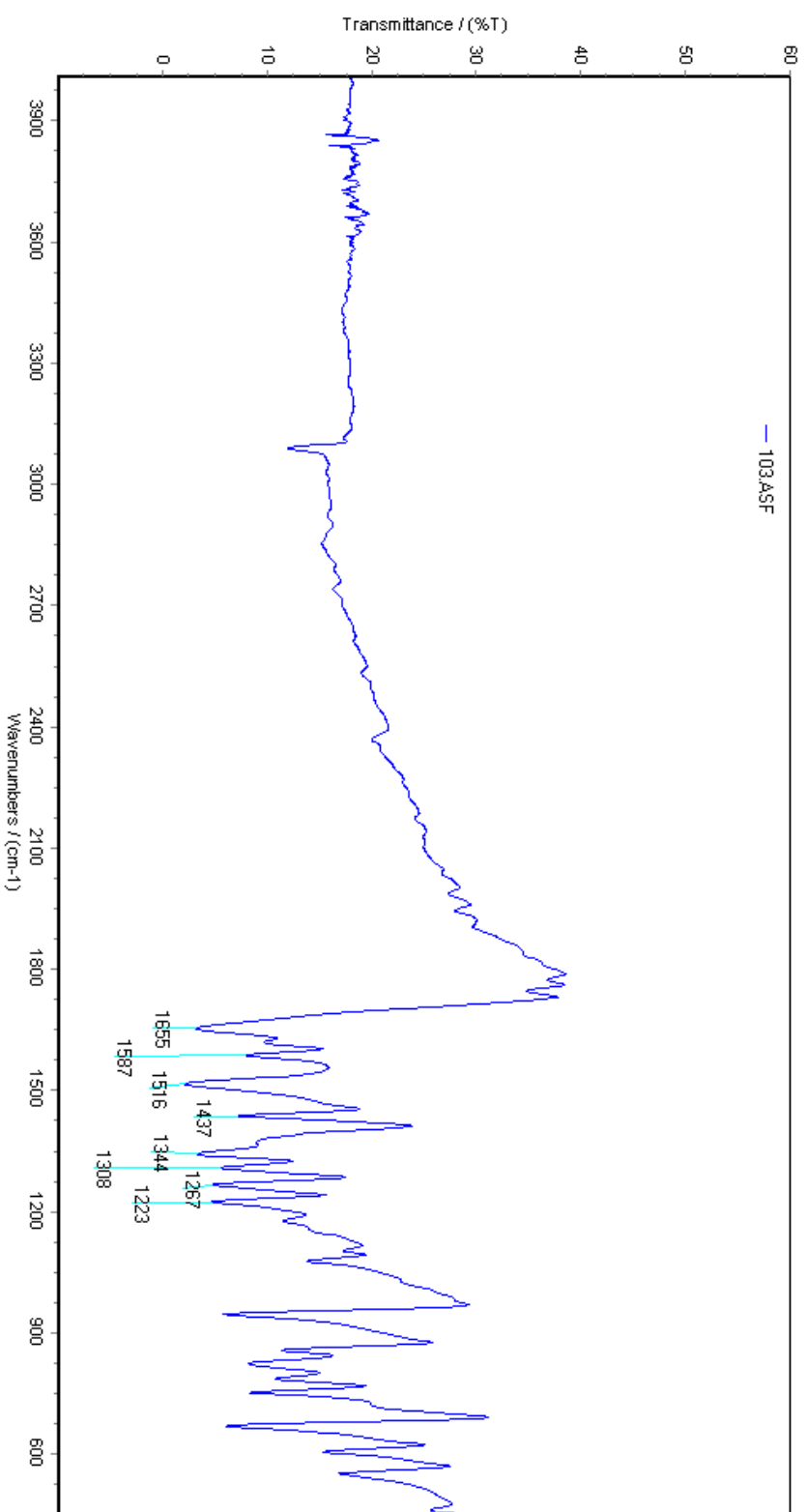
پیوست ۳: طیف FT-IR ترکیب ۵-نیتروسالیسیل آلدهید



پیوست ۴: طیف ^1H NMR ترکیب ۳-نیتروبنزальدهید



پیوست ۵: طیف ^{13}C -NMR ترکیب ۳-نیتروسیلیسیل آلدهید



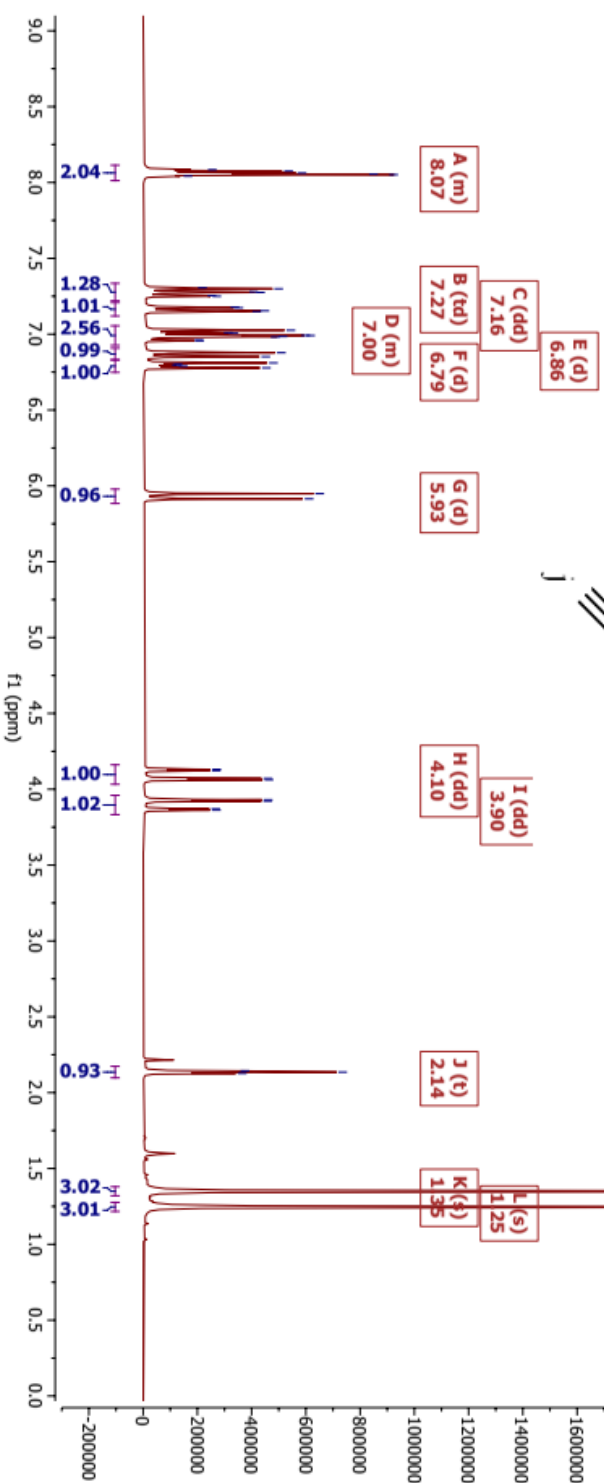
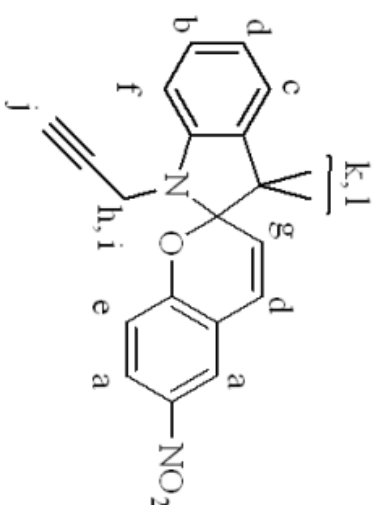
Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2002/12/1 6:40 103.ASF

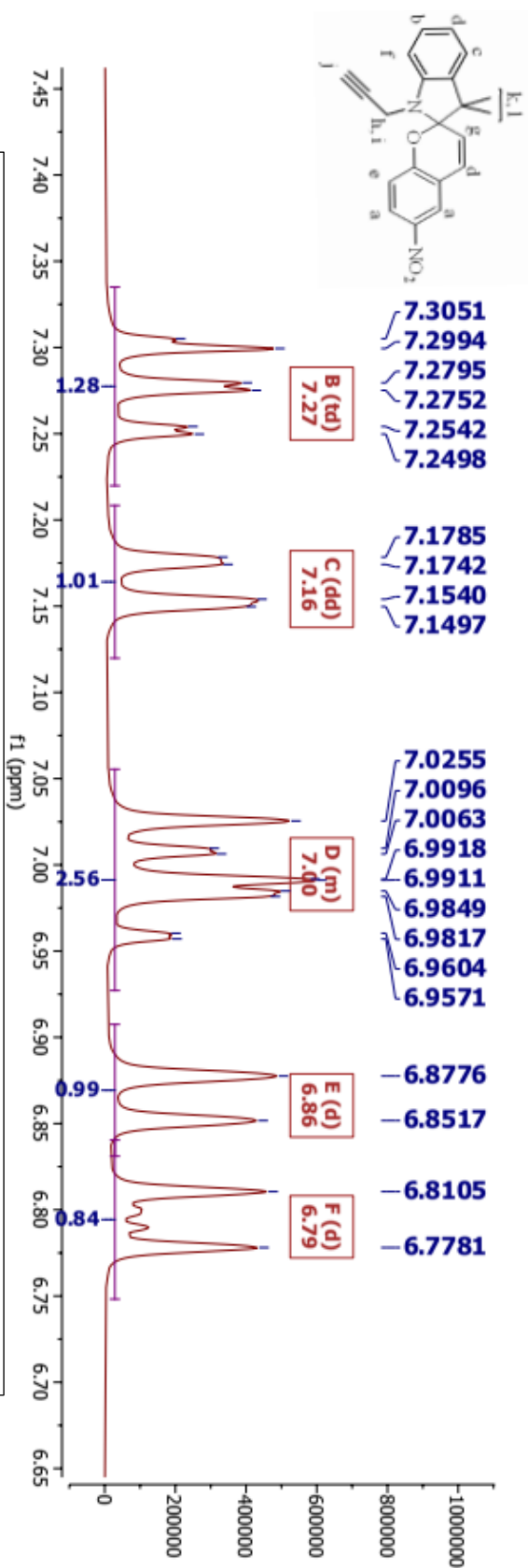
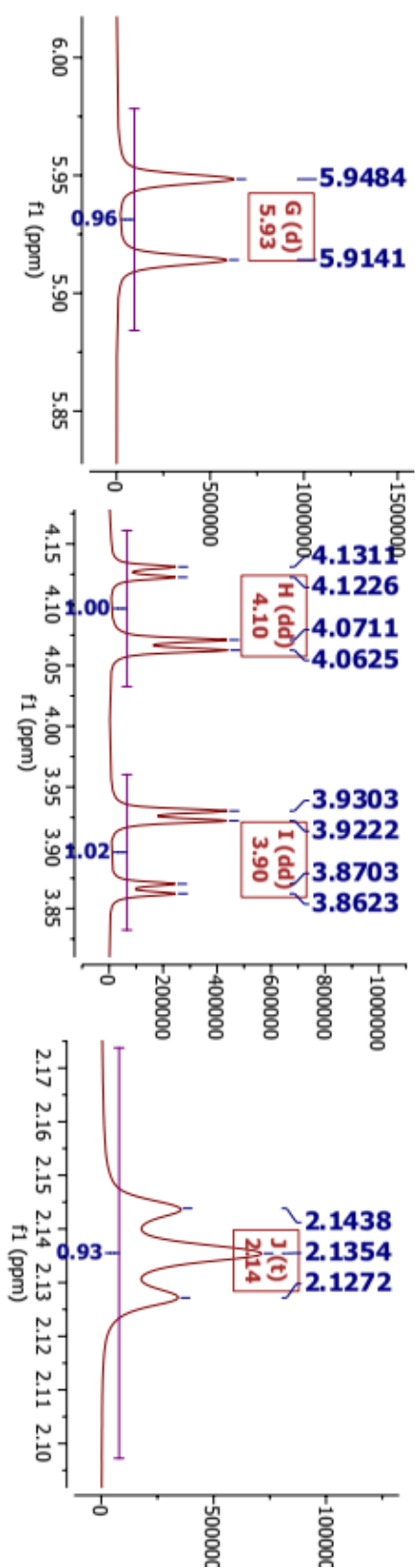
پیوست ۶: طیف FT-IR ترکیب ۳-نیتروسالسیل آلدهید

8.0840
8.0749
8.0622
8.0546
8.0514
8.0421
7.3051
7.2994
7.2795
7.2752
7.2542
7.2498
7.1785
7.1742
7.1540
7.1497
7.0255
7.0096
7.0063
6.9918
6.9911
6.9849
6.9817
6.9604
6.9571
6.8776
6.8517
6.8105
6.8005
6.7975
6.7898
6.7781
5.9484
5.9141
4.1311
4.1226
4.0711
4.0625
3.9303
3.9222
3.8703
3.8623
2.1438
2.1354
2.1272
1.3499
1.2468

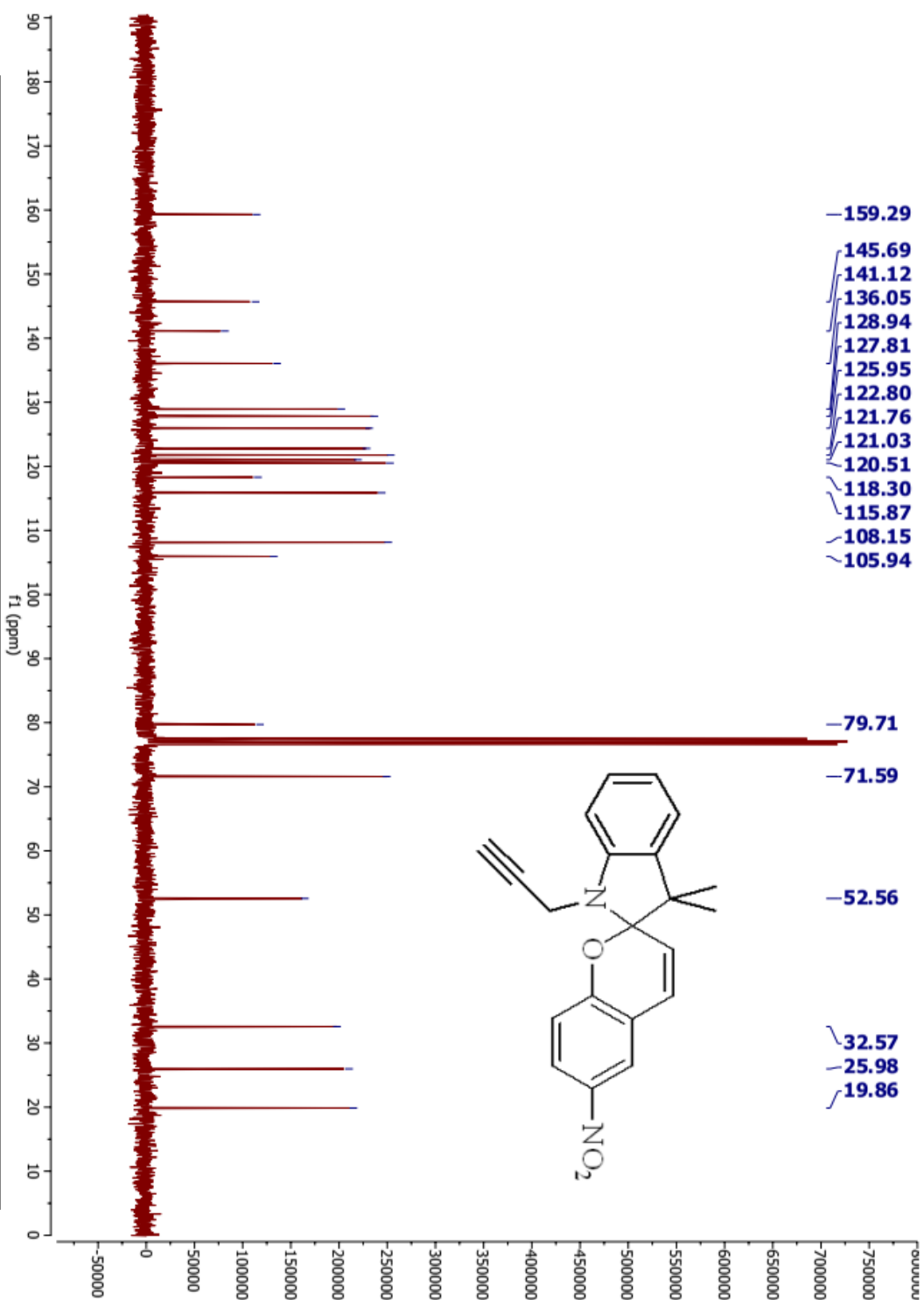
Bahman, 604.1, 1r
Dr. Esfahani- code N33 (sepehr)-



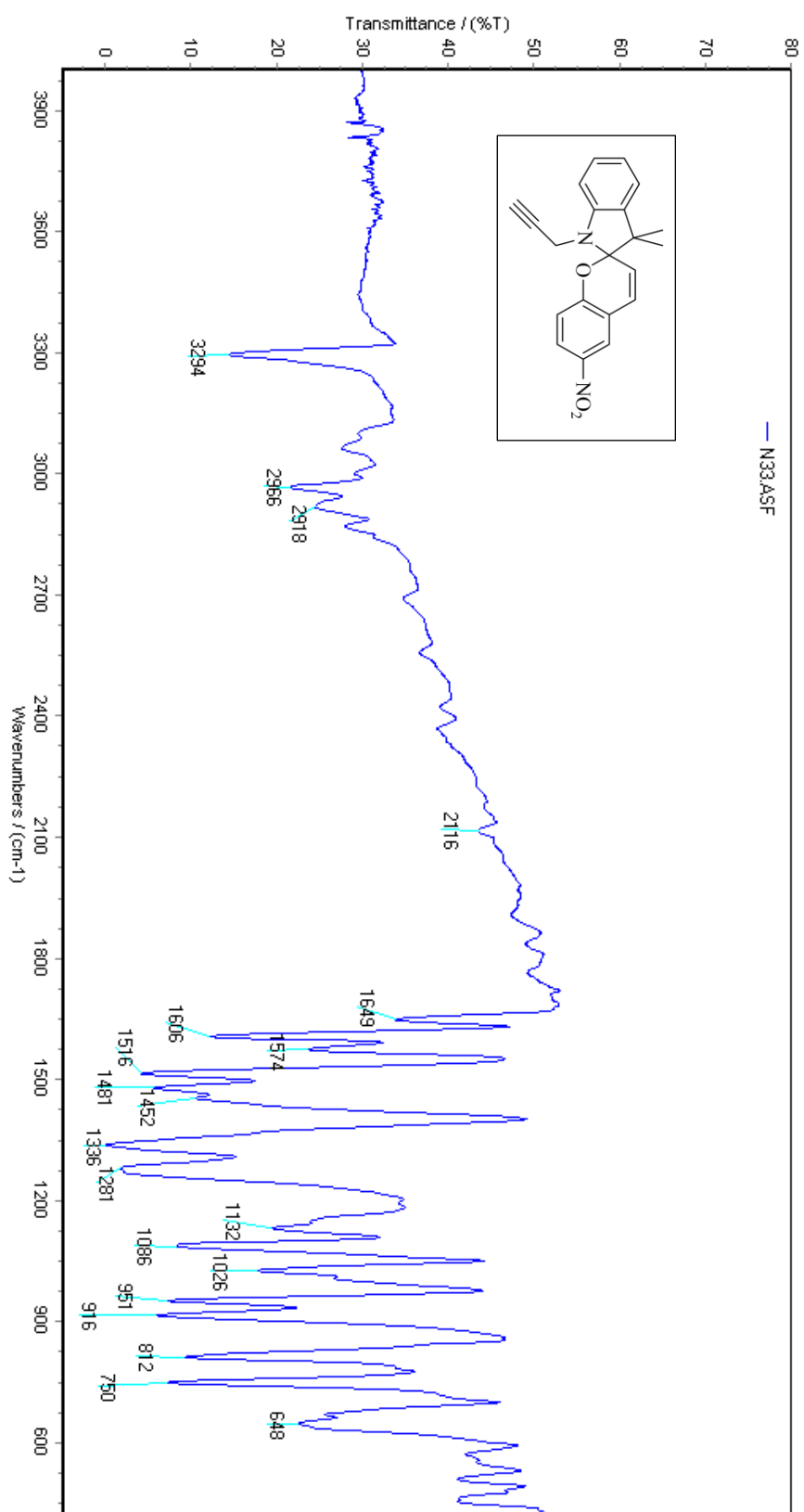
پیوست ۷: طیف ^1H NMR ترکیب ۱'-(پروپیل رزینل)-۳'-متیل-۴-نیترواسپیروان-۱-بنزوپیران-۲'-یل-۳-ایندولین در CDCl_3



پیوست ۸: برزگمایی طیف ¹H NMR ترکیب ۱'-(بروپارزینل)-۳',۳''-دی‌متیل-۶-نیترواستیر-۷-بنزوپیران-۲',۲''-ایندولین) در CDCl₃

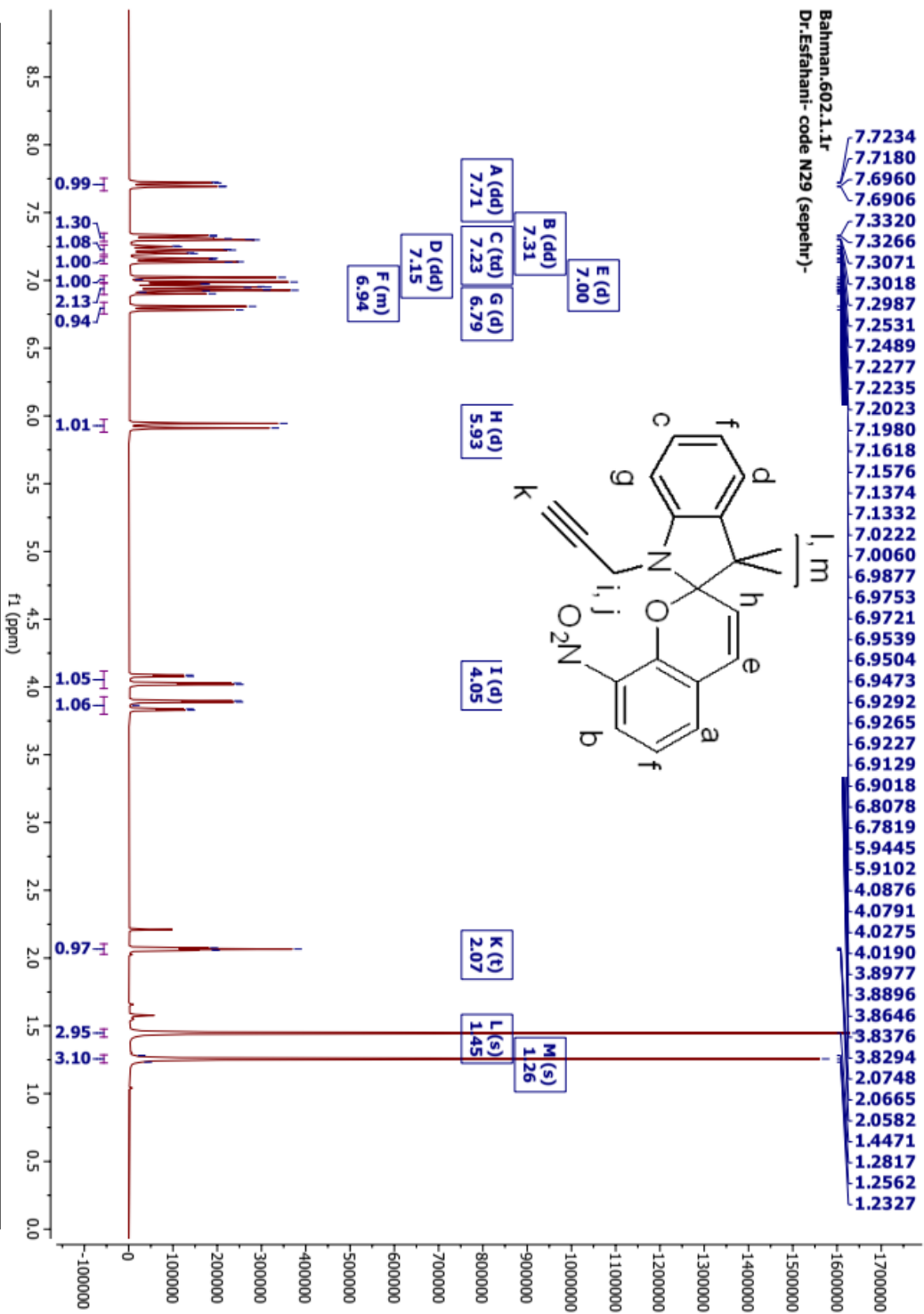


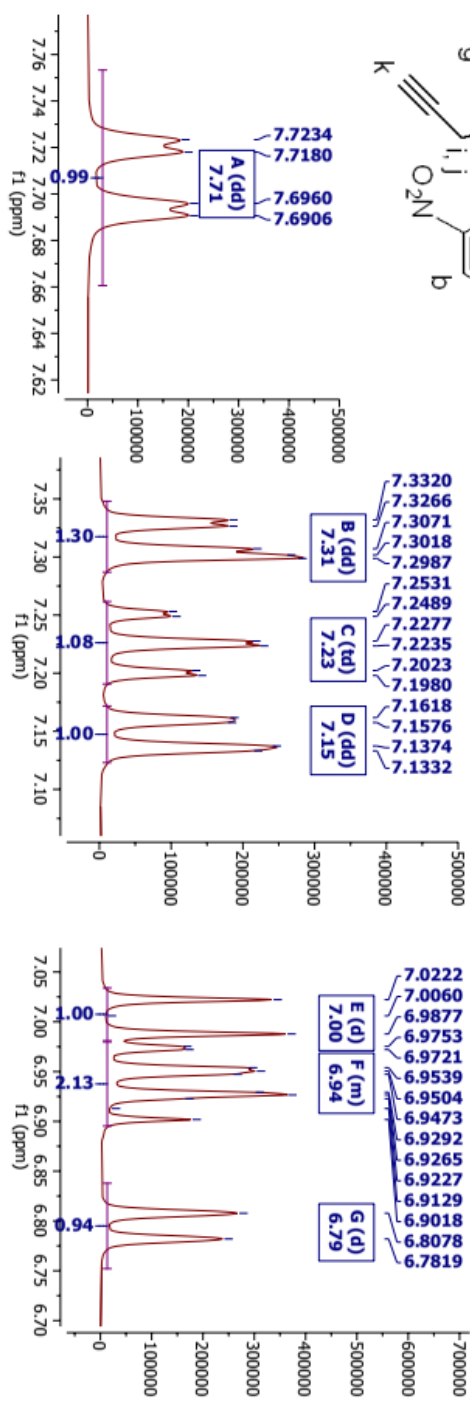
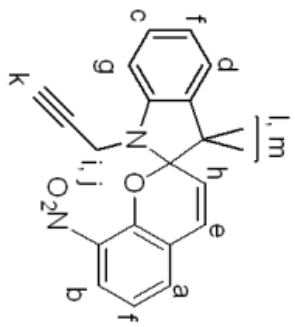
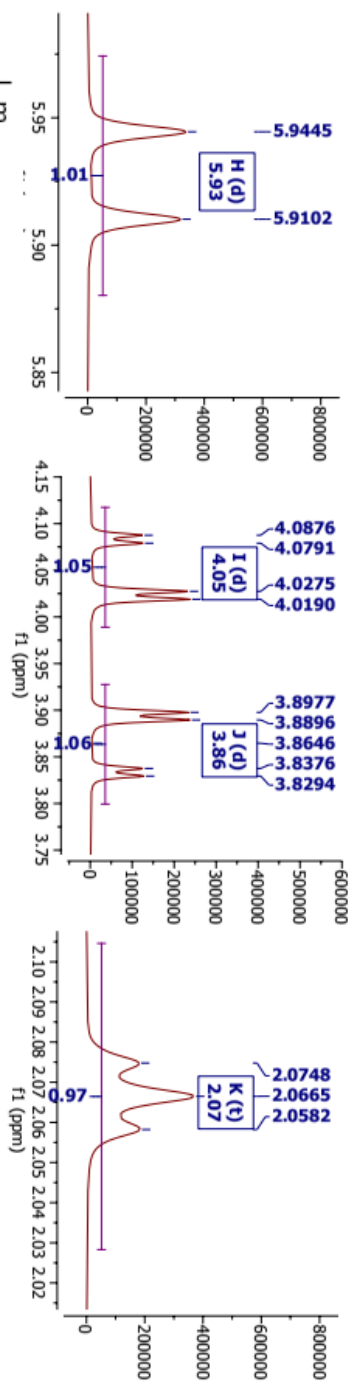
پوست ۹: طیف ¹³C-NMR ترکیب ۱- (پروپاژیل) -۳،۳'-دی‌متیل-۶-نیترواستیرو (۲-۱-بنزوئیران-۲،۳-ایندولین) در CDCl₃



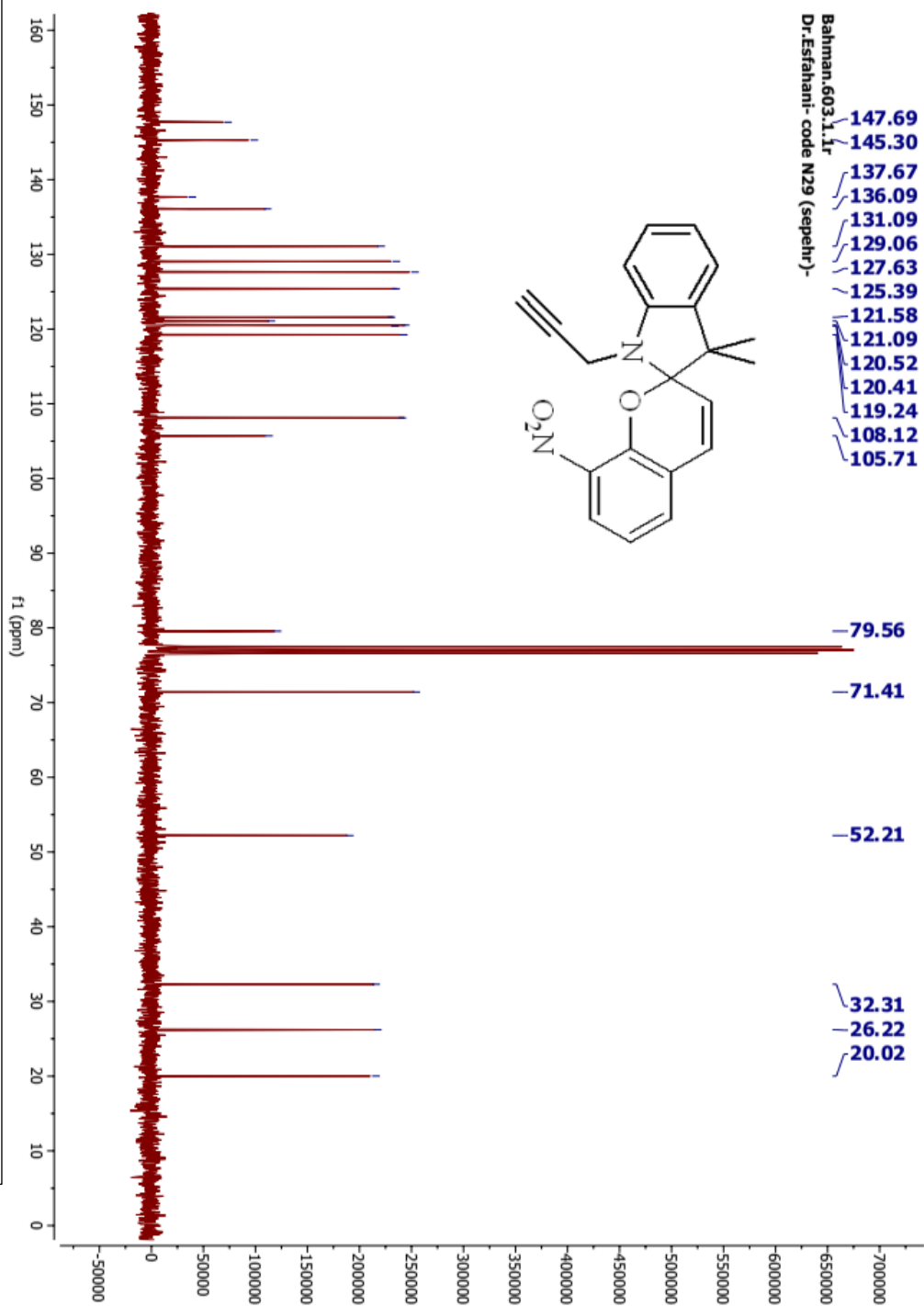
2020/1/6 16:56 N33.ASF

پیوست ۱۰: طیف FT-IR ترکیب ۱'-(پروپارزویل)-۳',۳'-دی‌متیل-۶-نیترواستیر و ۲-۱-بنزوپیران-۲',۲-ایندولین)

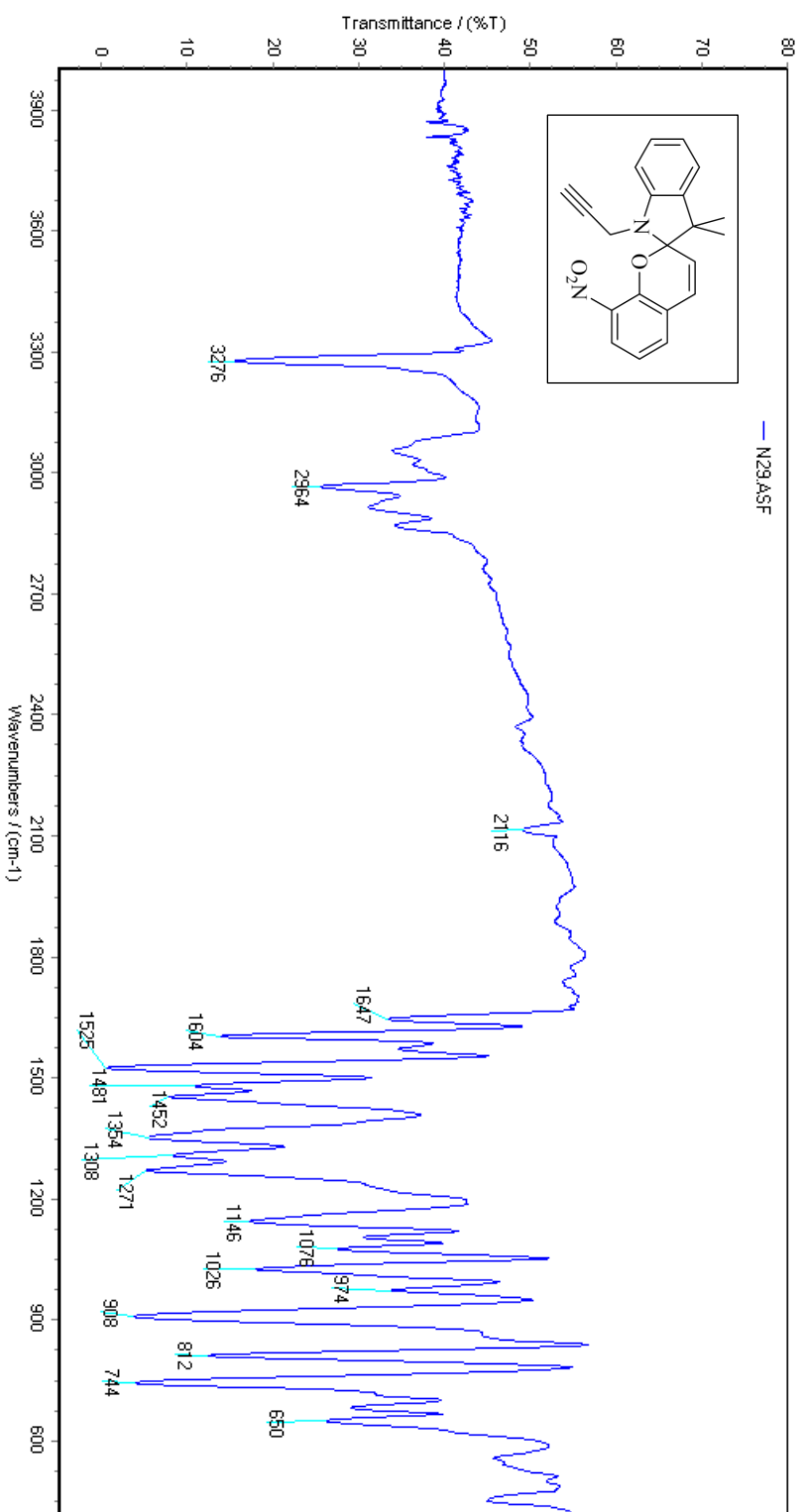




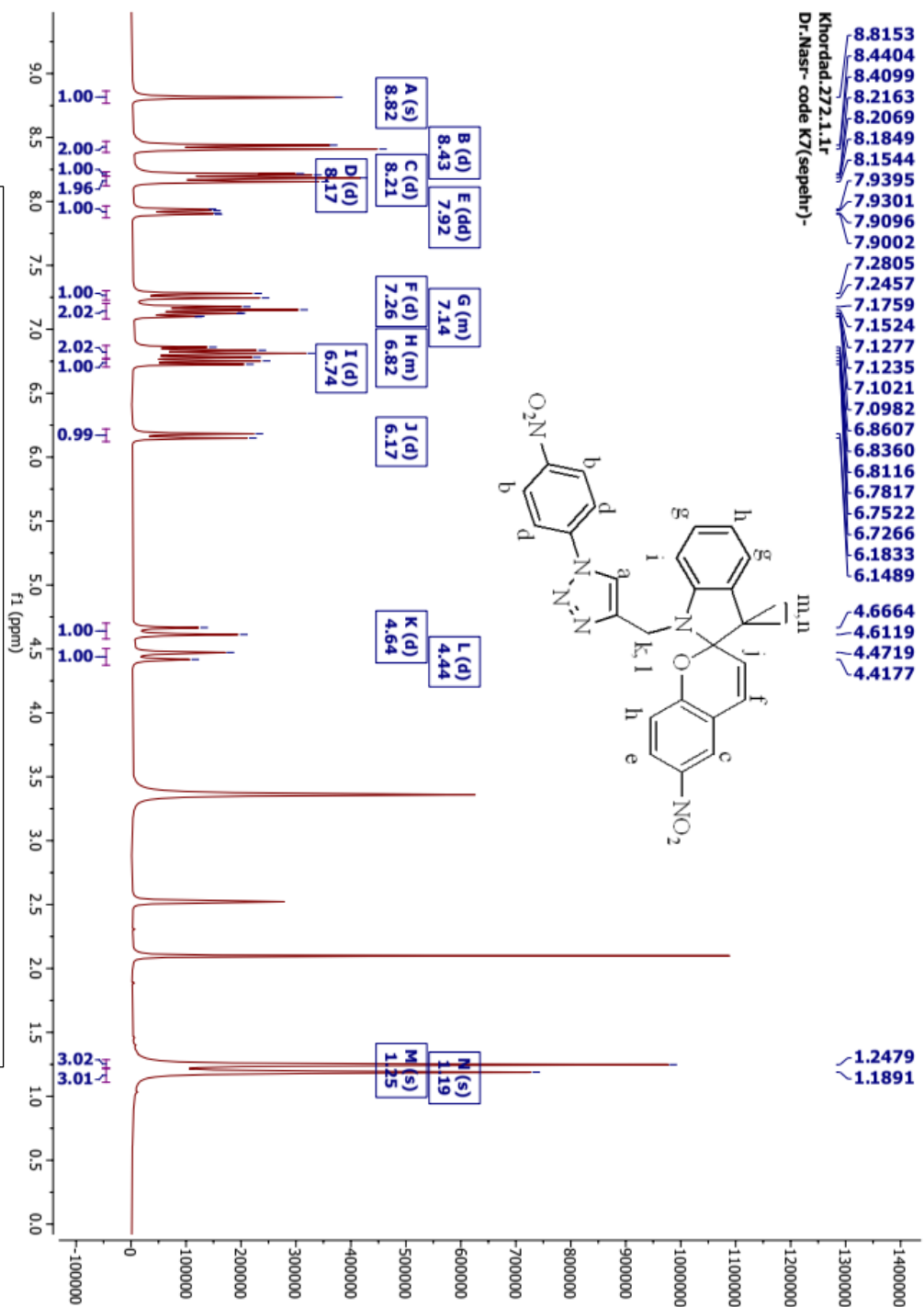
پیوست ۱: بزرگ‌نمایی طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱- (پروپاژیل)-۳',۳''-دی‌متیل-۸-نیتروواسپیرو $H(2)$ -۱-بنزوزیران-۲',۲''-ایندولین) (۴۵) در CDCl_3



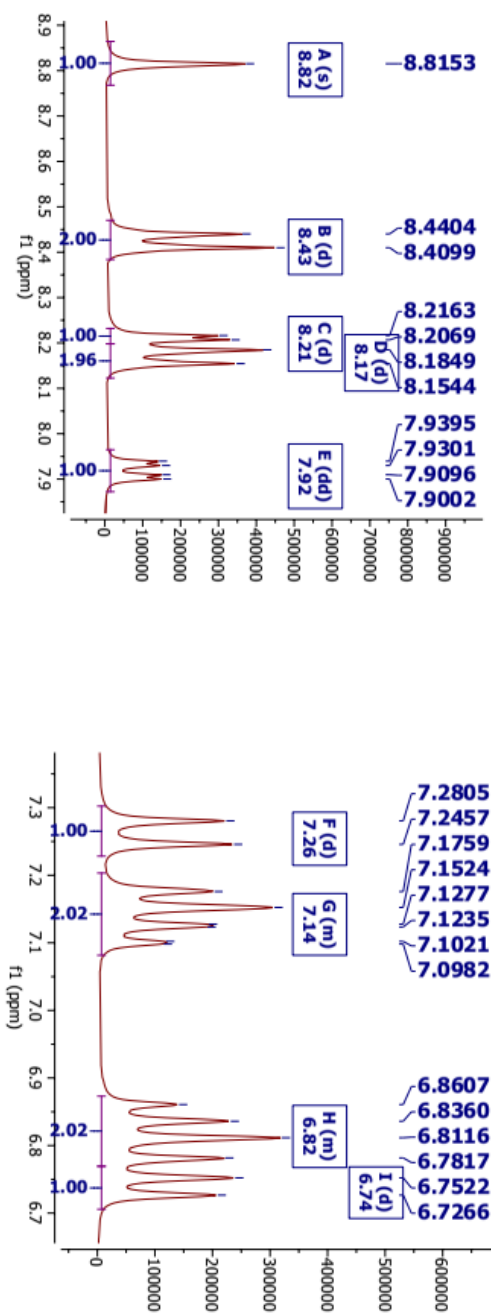
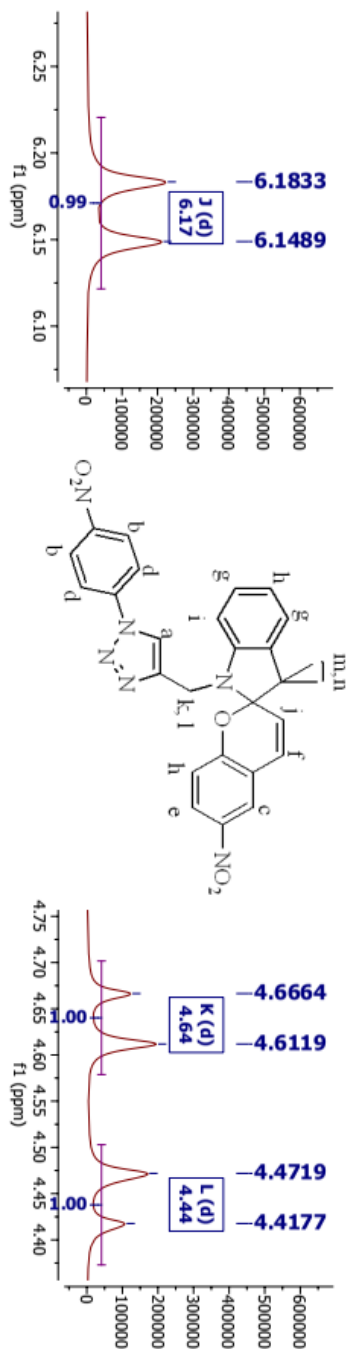
پیوست ۱۳: طیف ¹³C-NMR ترکیب ۱- (پروپا ریل) -۳،۳-دی میتیل -۸- نیترو واسپترو H-۲ -۱- بنزو پیران -۳،۳-ایندولین (۴۵) در CDCl₃



پیوست ۱۴: طیف FT-IR ترکیب ۱'- (پروپارژیل) -۳،۳'-دی متیل -۸- نیترو واسپیرو H-۲-۱- بنزو پیران -۲،۲'- ایندولین (۴۵)



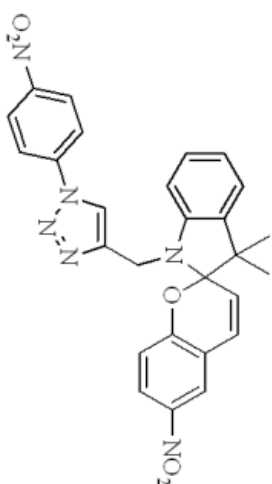
پیوست ۱۵: طیف ¹H NMR ترکیب ۳-دی-میل-۶-نیترو-۱-((۳-نیتروفیل)-۱-۲-۱-^۳-تری آزول-۴-یل) میتیل) سبیرا کرومن-۲،۳-ایندولین] (۶۶) در DMSO-d₆



پیوست ۱۶: بزرگنمایی طیف ¹H NMR ترکیب ۳، ۳-دی‌متیل-۶-نیترو-۱-((۴-نیتروفنیل)-۲،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل) (میتیل) (اسپیرو) کرومن-۲،۲-بندولین] (۶۶) در DMSO-d₆

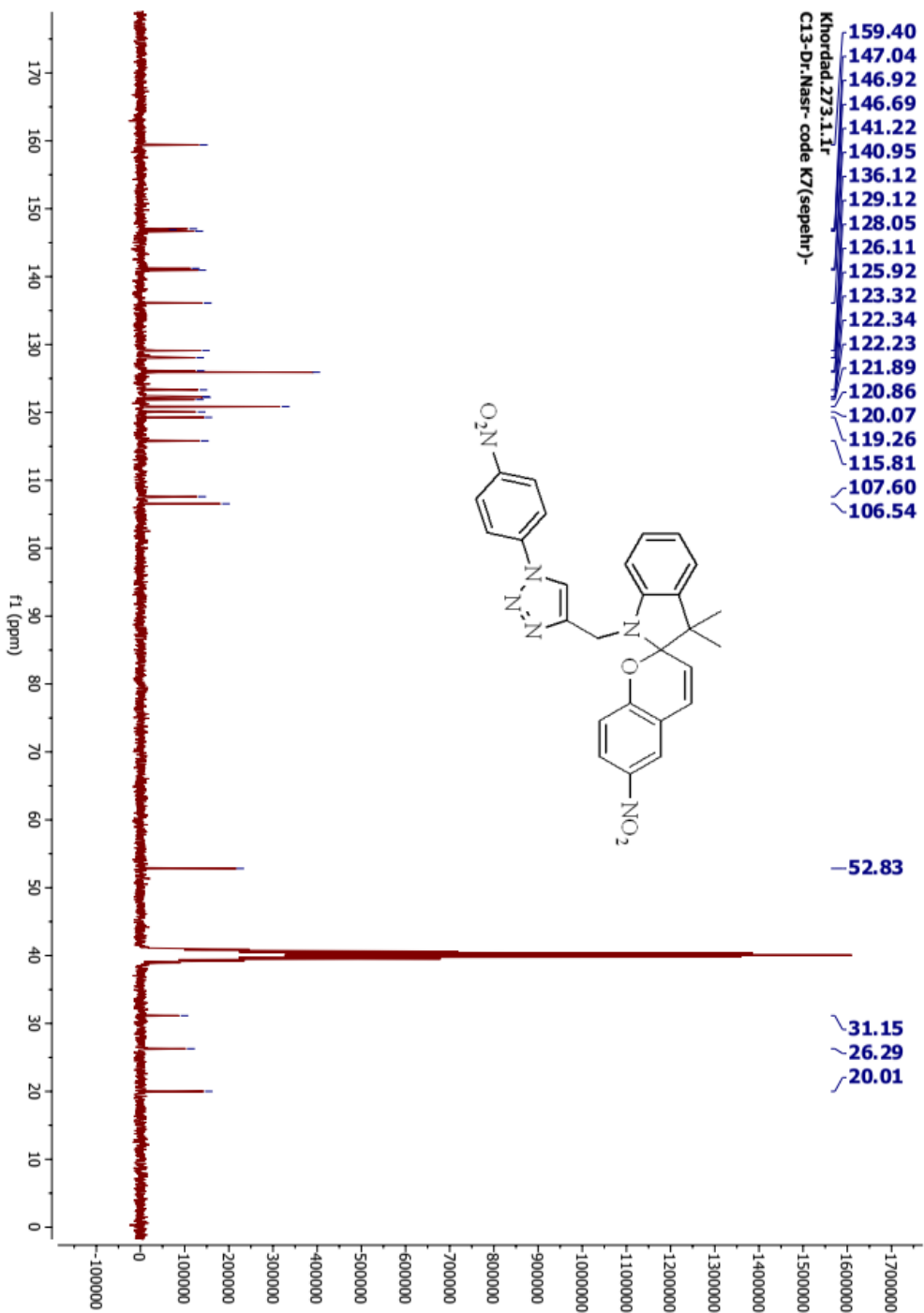
159.40
 147.04
 146.92
 146.69
 141.22
 140.95
 136.12
 129.12
 128.05
 126.11
 125.92
 123.32
 122.34
 122.23
 121.89
 120.86
 120.07
 119.26
 115.81
 107.60
 106.54

Khordad, 27/3.1.1r
 C13-Dr. Nasr- code K7 (sepehr)-

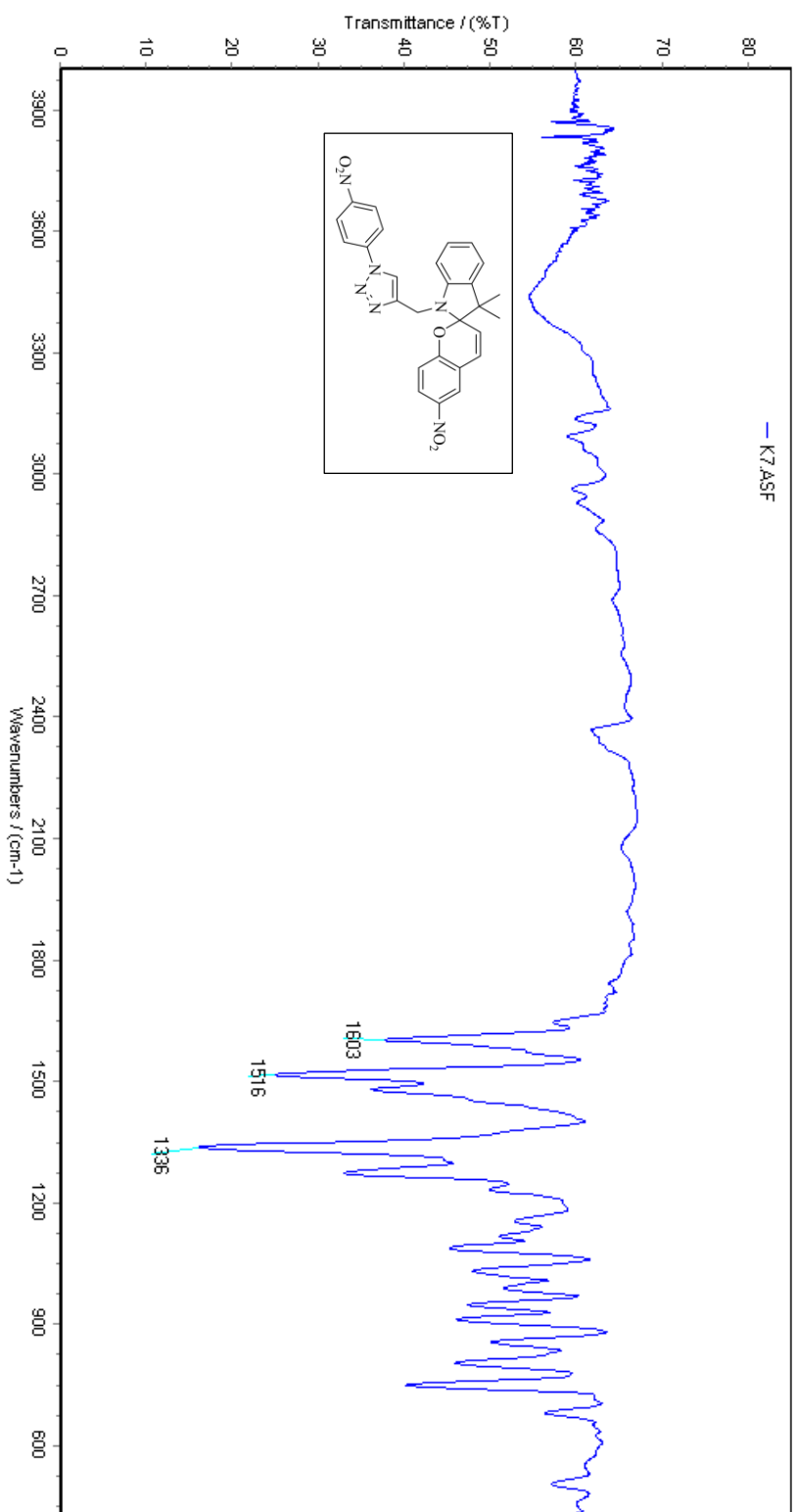


52.83

31.15
 26.29
 20.01



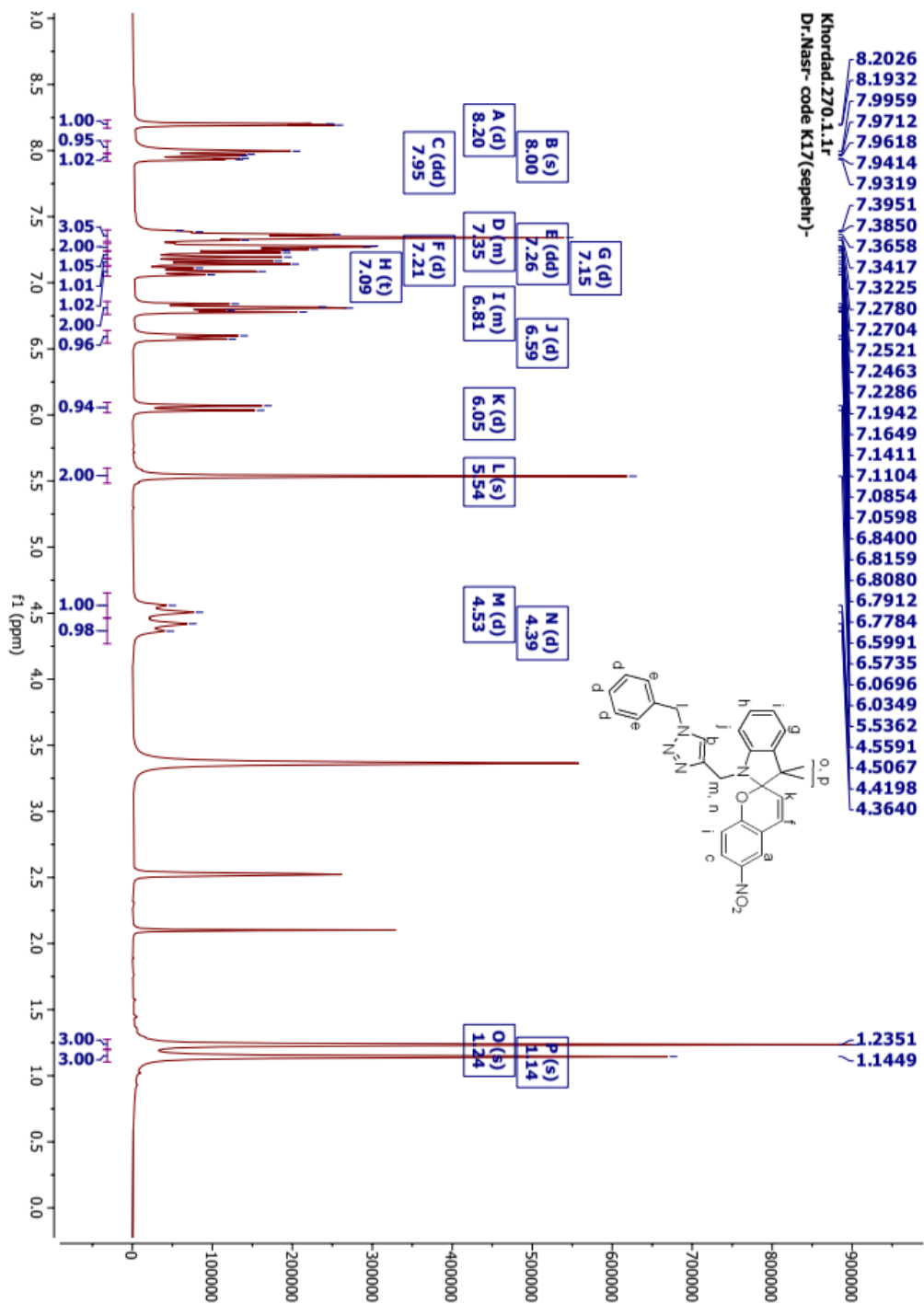
پیوست ۱۷: طیف ¹³C-NMR ترکیب ۳،۳' دی‌متیل-۶-نیترو-۱-((۴-نیتروفنیل)-H-۱،۲،۳-تری‌زول-۴-یل)
 ایل (متیل) استیرو [کرومن-۲،۲' - یدولین] (۶۶) در DMSO-d₆



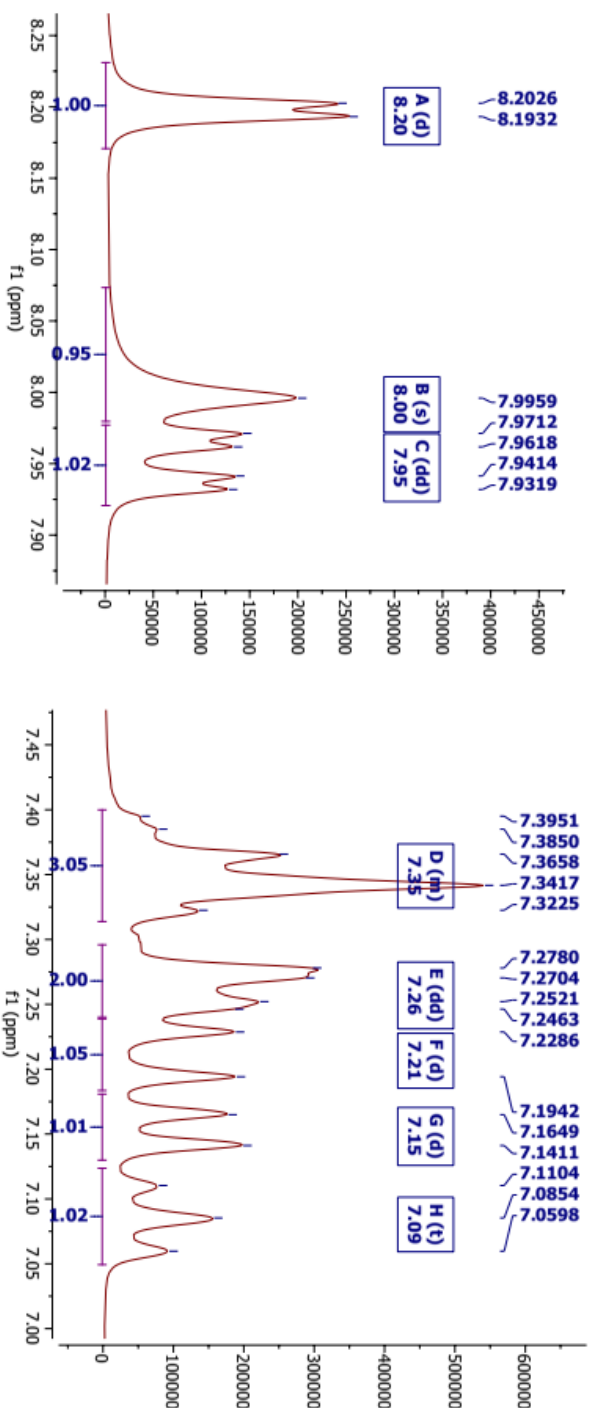
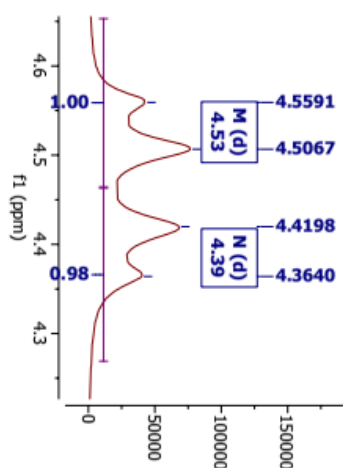
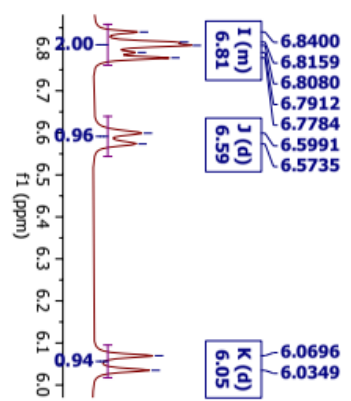
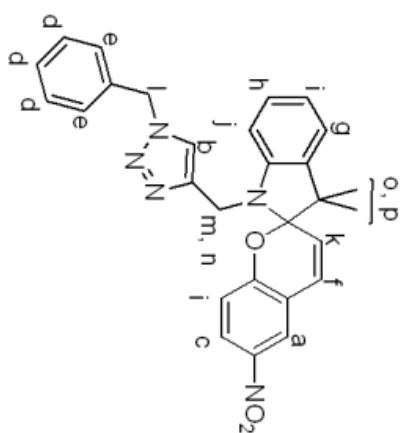
Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2020/3/15 14:21 K7.ASF

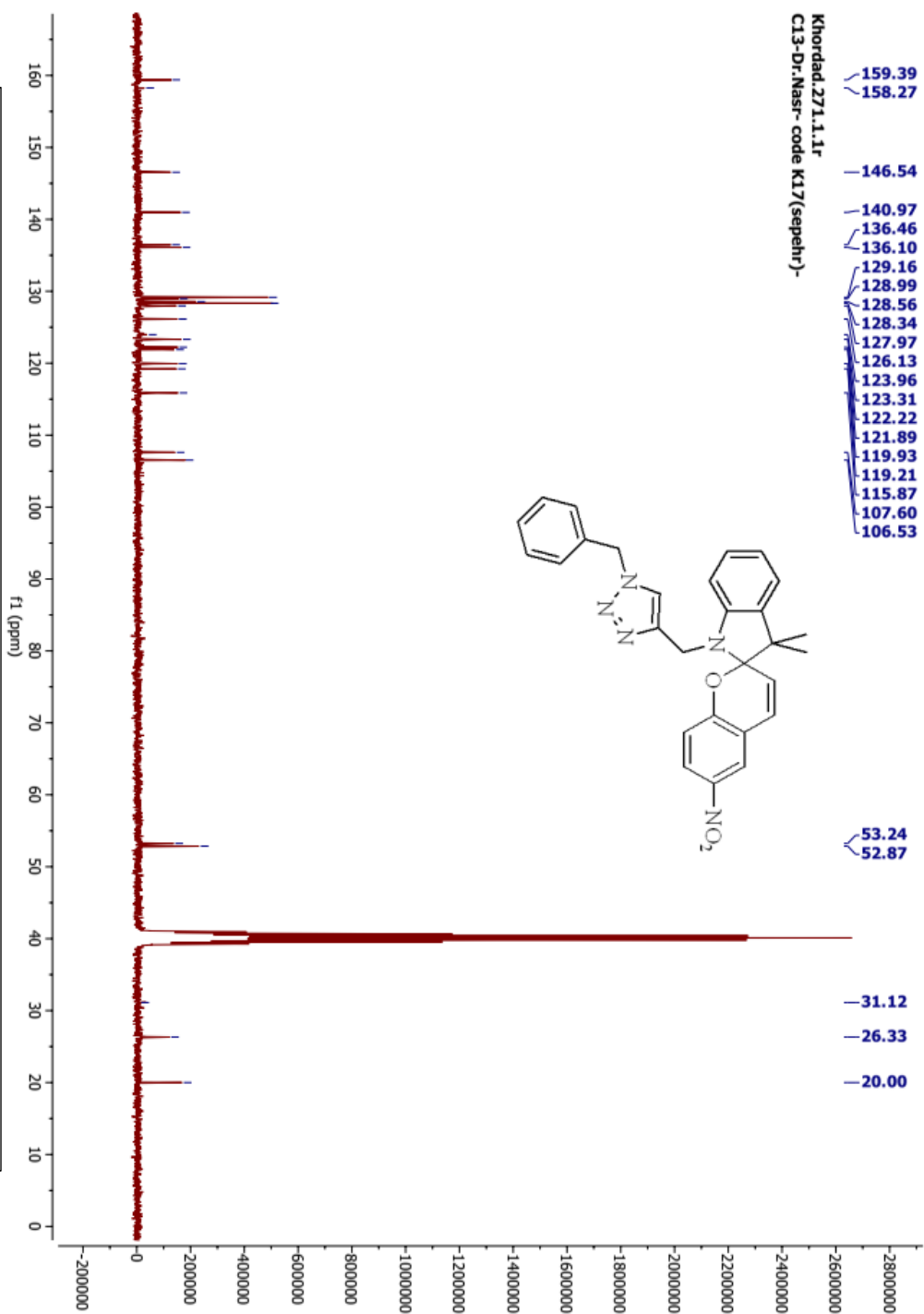
پیوست ۱۸: طیف FT-IR ترکیب ۳،۴-دی‌متیل-۶-نیترو-۱-((۴-نیتروفنیل)-۳،۴،۵-تری‌آزول-۴-یل) (میتل) (استیر و اکرومن-۲،۳-ایندولین) [۶۶]



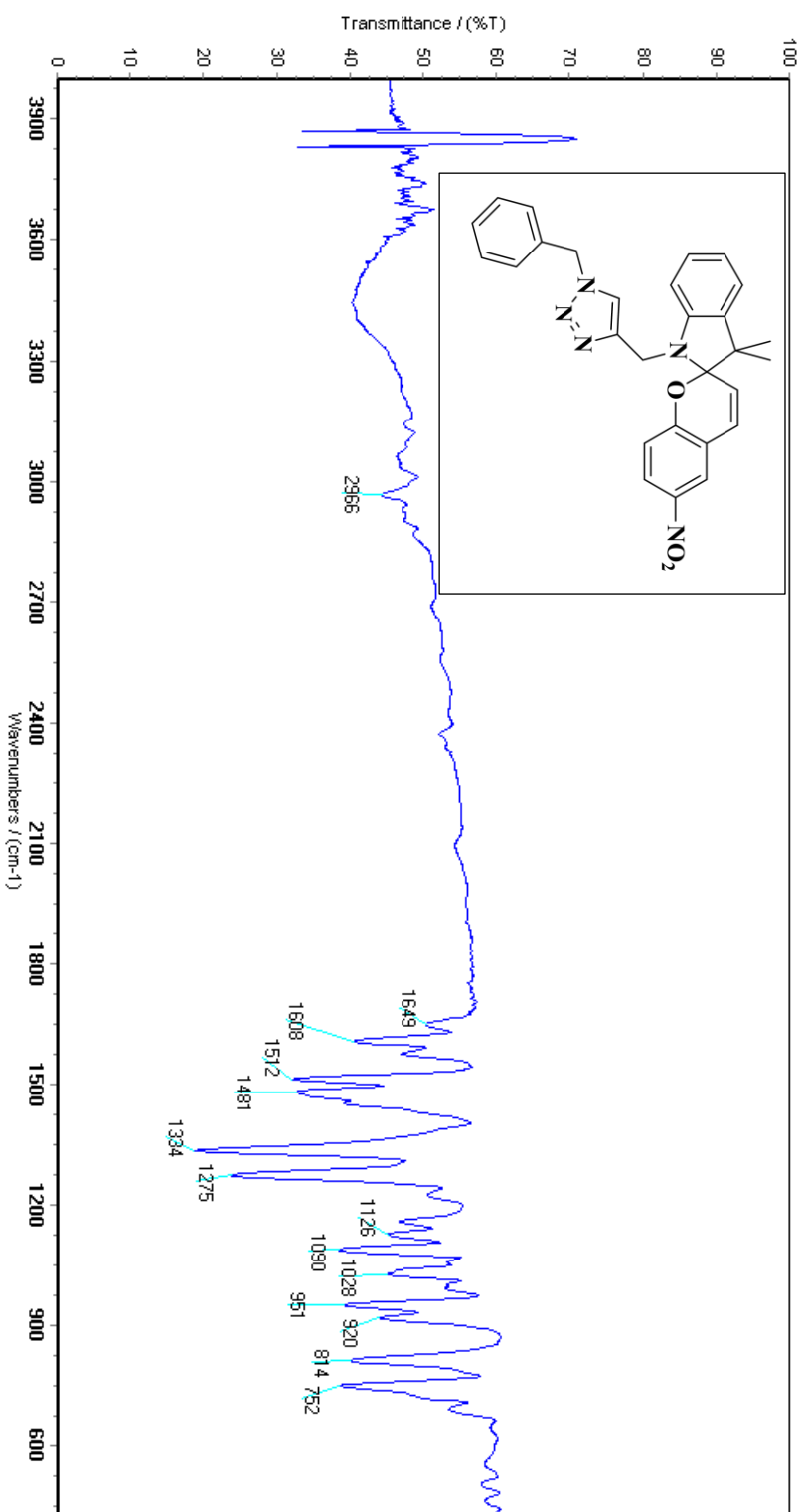
پیوست ۱۹: طیف ¹H NMR ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۳,۲,۱-H-تری آزل-۴-یل)متیل)-۳,۳-دی-
متیل-۶-نیترواستیرو[کرومن-۲,۲-بندولین] (۶۷) در DMSO-d₆



پیوست ۲۰: بزرگنمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۲-آزول-۴-یل)متیل)-۳-دی-متیل-۶-نیترواسپیرو[کرومن-۲,۲'-ایندولین] (۶۷) در DMSO-d_6



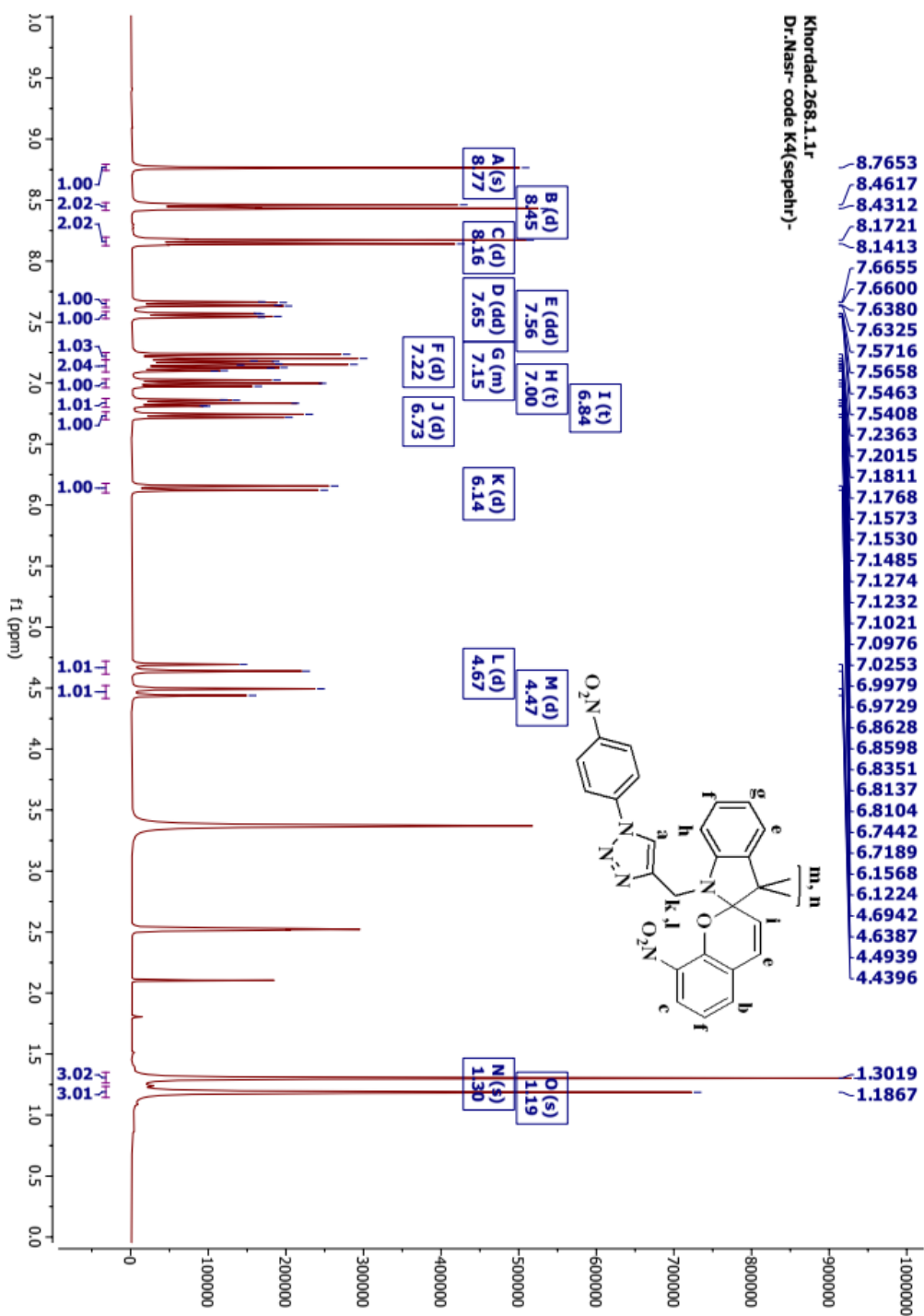
پیوست ۲۱: طیف ¹³C-NMR ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۲،۲،۱-*H*-تریازول-۴-یل)متیل)-۳،۳'-دی‌متیل-۶-نیتروواسپیرو[اکرومن-۲،۲'-ایندولین] (۶۷) در DMSO-d₆



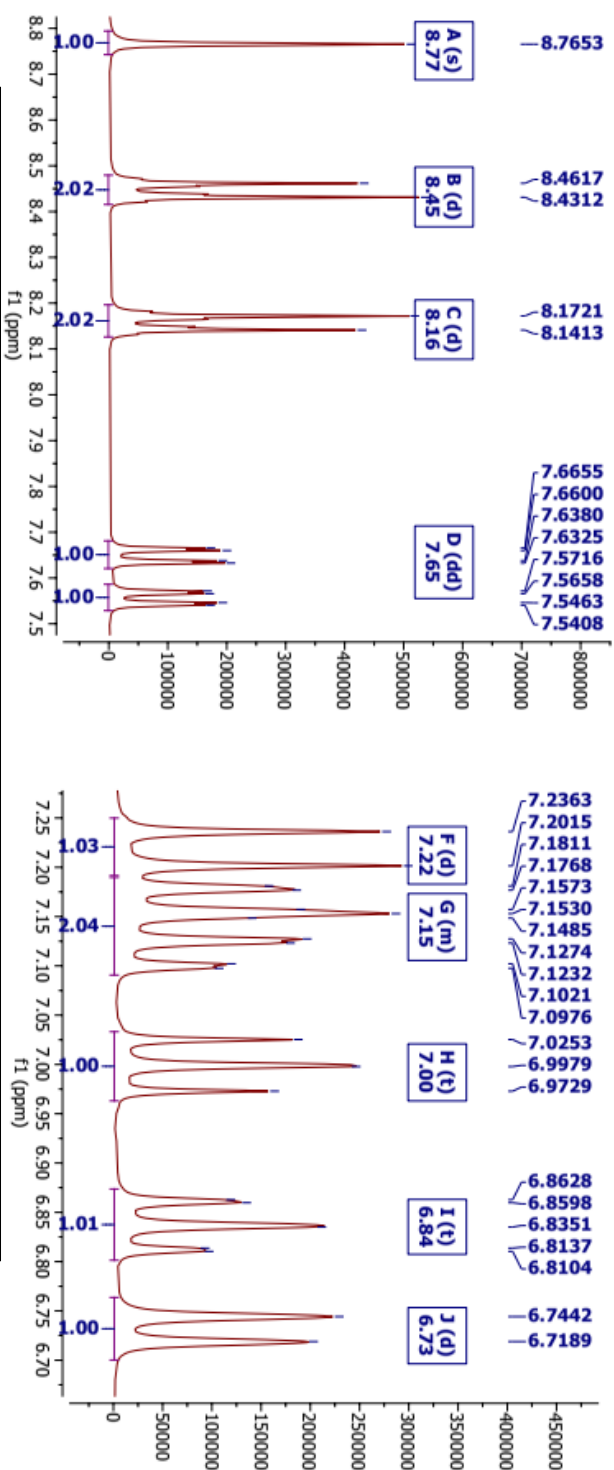
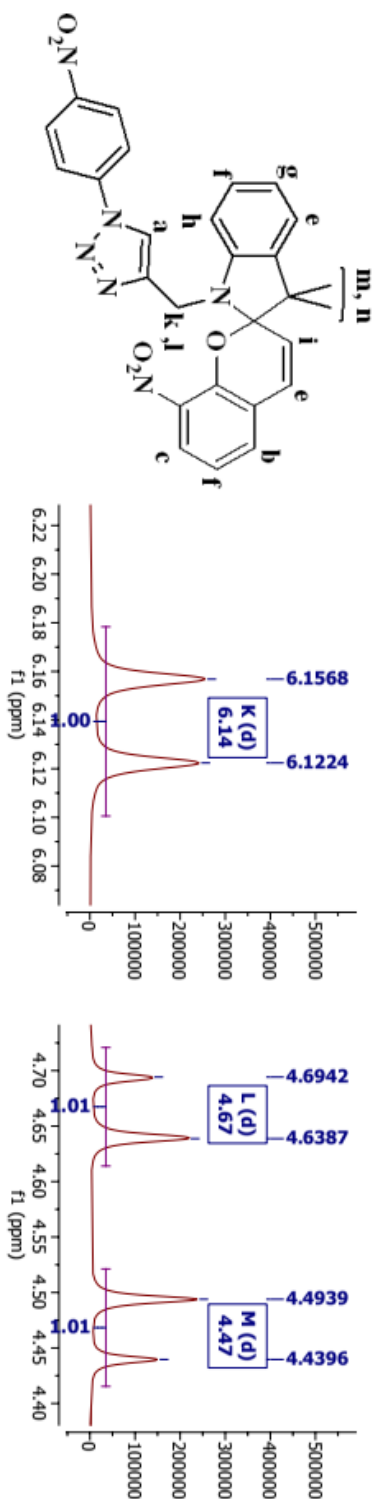
Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2020/4/27 14:28 K17.ASF

پیوست ۲۲: طیف FT-IR ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۲,۲,۱-H-تری آزول-۴-یل)متیل)-۲,۳-دی متیل-
نیترواسپرو[کرومن-۲,۲-ایندولین] (۶۷)

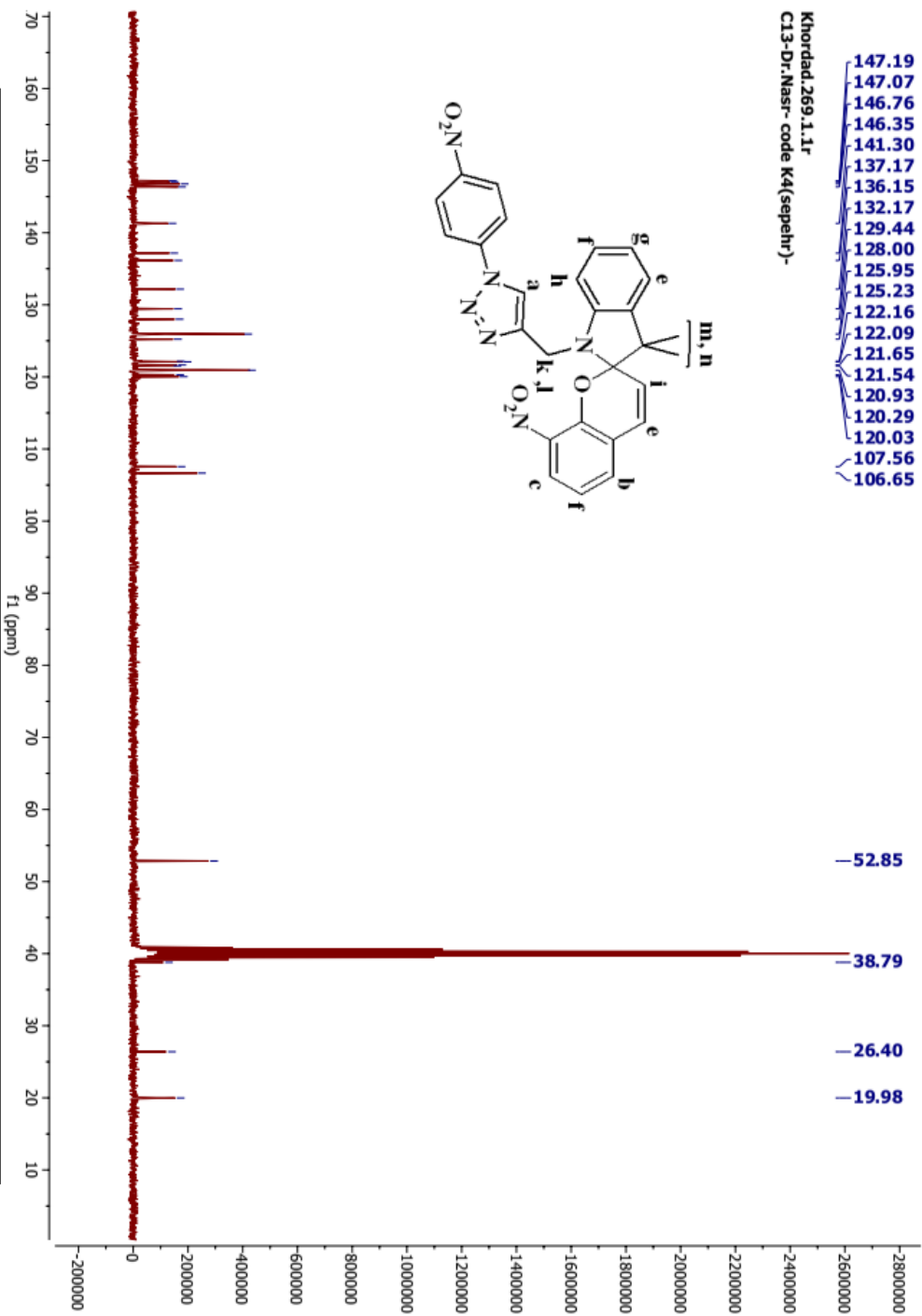
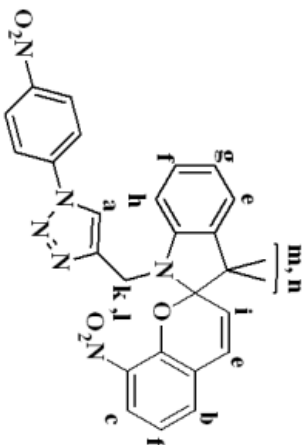


پوست ۲۳: طیف ¹H NMR ترکیب ۳،۳-دی‌متیل-۸-نیترو-۱-((۴-نیتروفنیل)-۱-۲-نیتریل-۳،۳-دی‌آزول-۴-یل) (متیل) استیروئید [۴۸] در DMSO-d₆

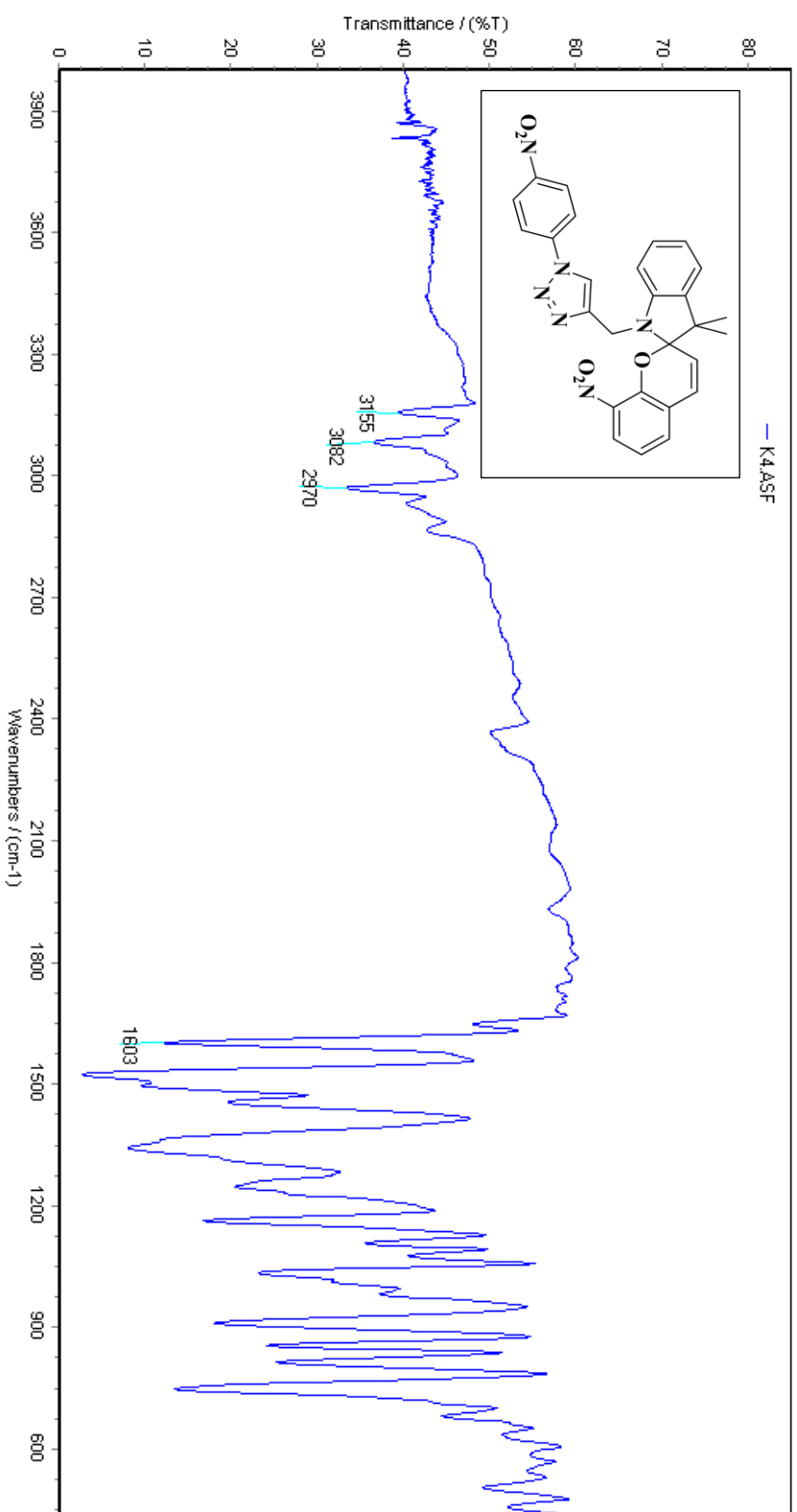


پیوست ۲۴: بزرگنمایی طیف ¹H NMR ترکیب ۳'،۳'-دی‌متیل-۸-نیترو-۱-((۴-نیتروفنیل)-۱-۲-تری‌آزول-

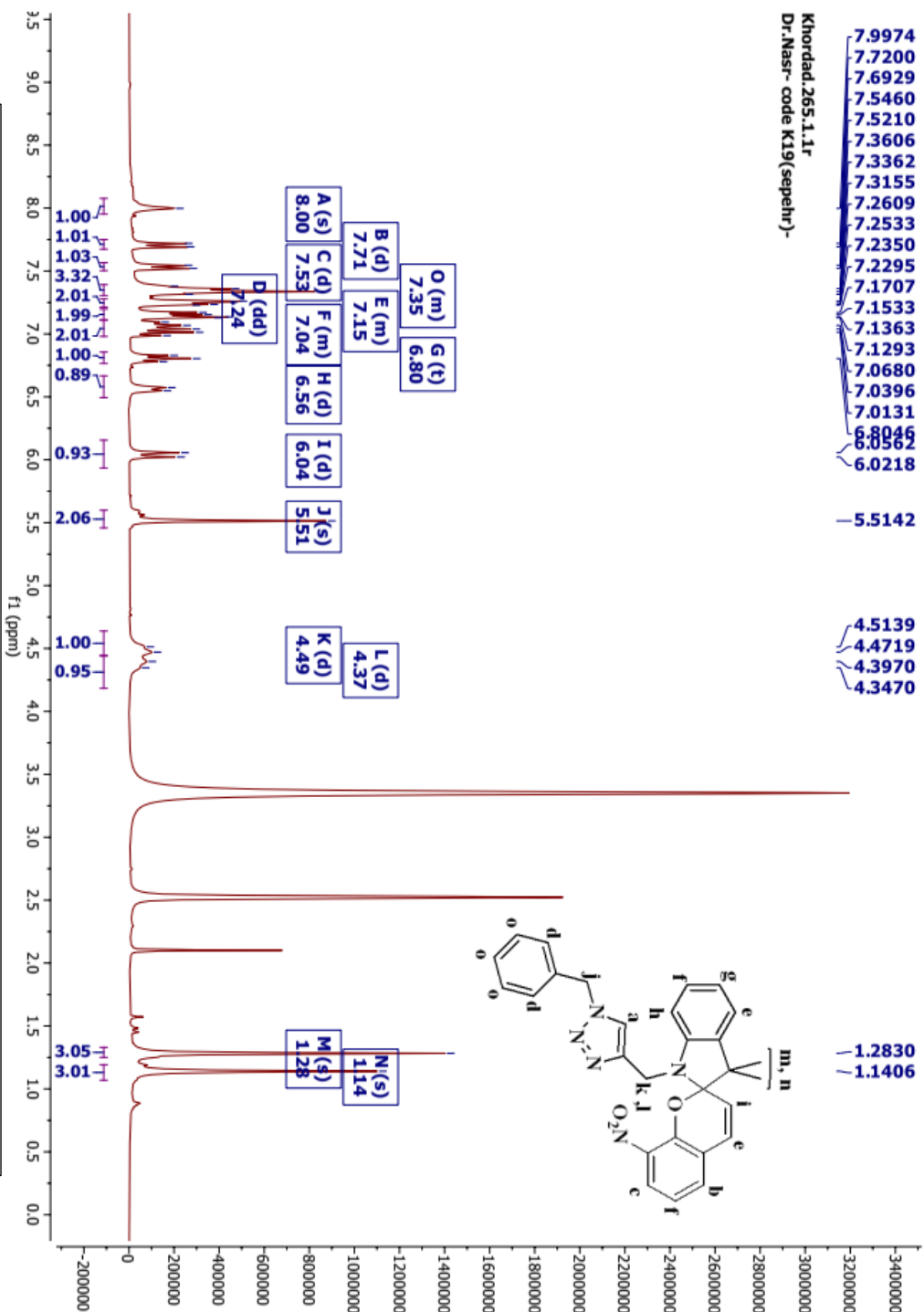
۴-یل) (متیل) استیرو [آکرومن-۲-آو-۱-ایندولین] (۶۸) در DMSO-d₆



پیوست ۲۵: طیف ^{13}C -NMR ترکیب ۳'،۳'-دی‌متیل-۸-نیترو-۱'-((۴-نیتروفنیل)-۱-۲،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)‌متیل‌اسپیرو[کرومن-۲،۳'-ایندولین] (۴۸) در DMSO-d_6

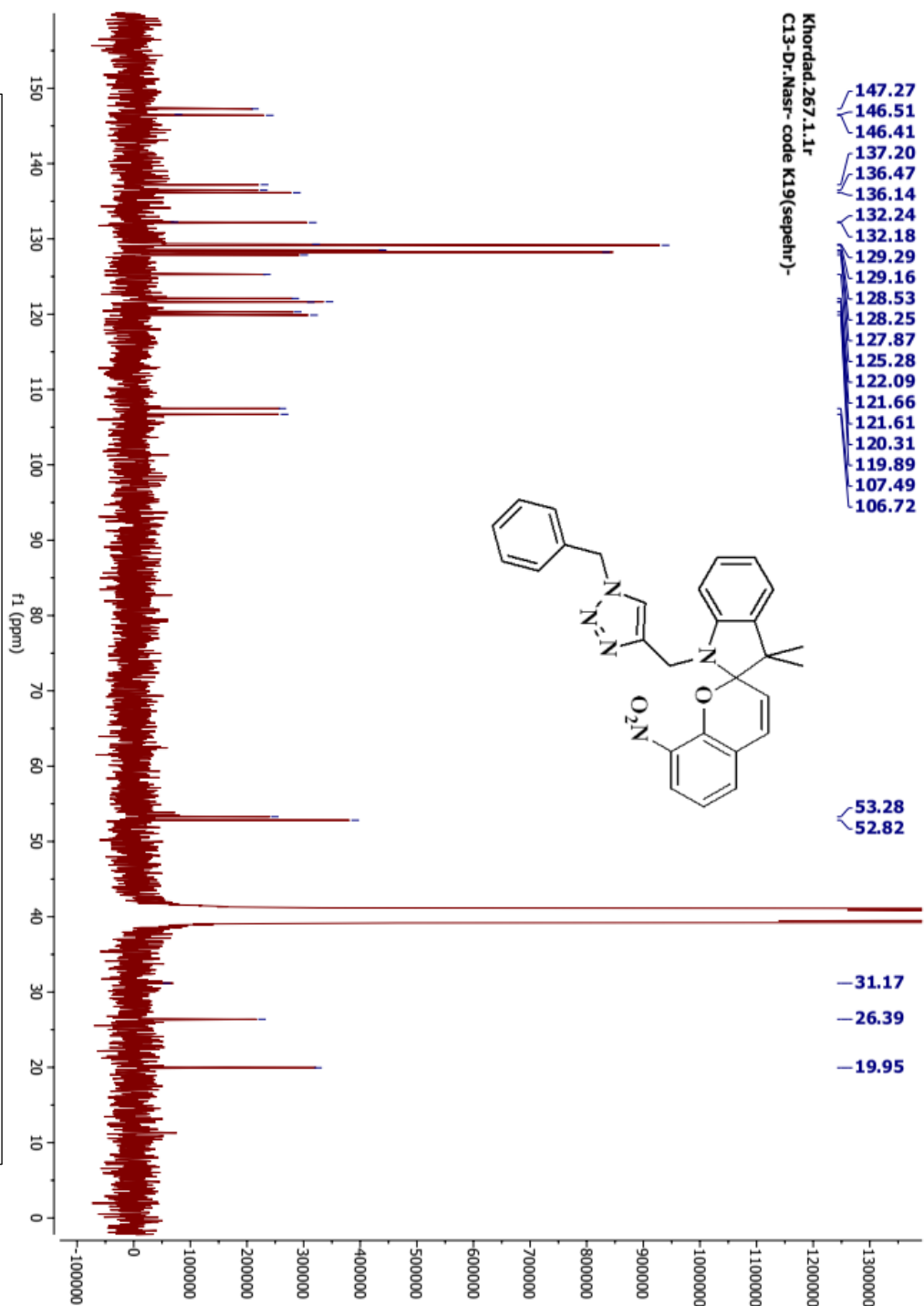


پیوست ۲۶: طیف FT-IR ترکیب ۳،۳'-دی‌متیل-۸-نیترو-۱-((۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل) (متیل) (استیرو) اکرومن-۲،۳-دی‌یدولین] (۶۸)

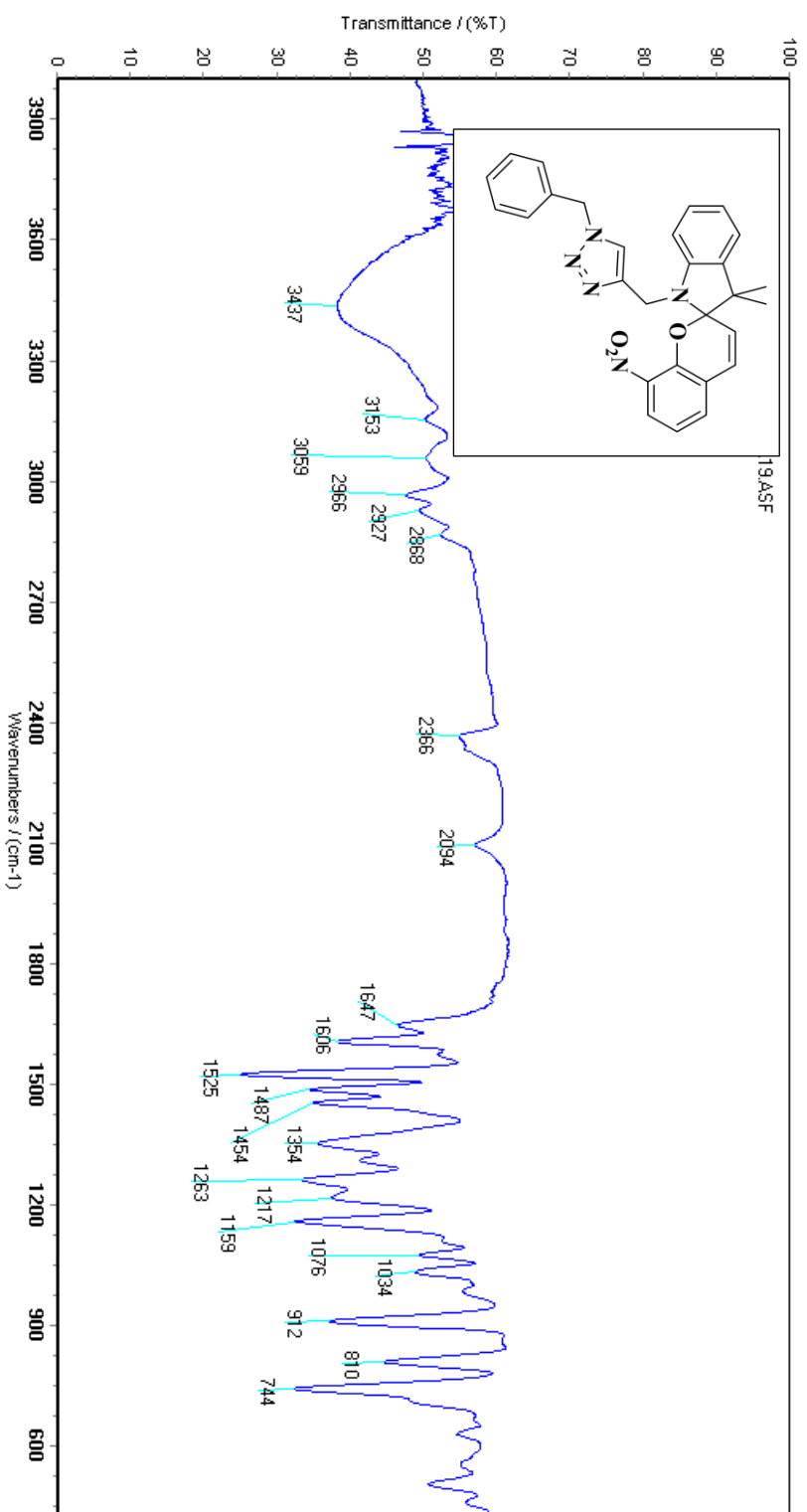


پیوست ۲۷: طیف ¹H NMR ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۲-ایزوپروپیل-۳-متیل-۴-یل)متیل-۳,۳-دی-متیل-۸-نیترواسپیرولاکرومن-۲,۲-ایندولین) [۳۹] در DMSO-d₆



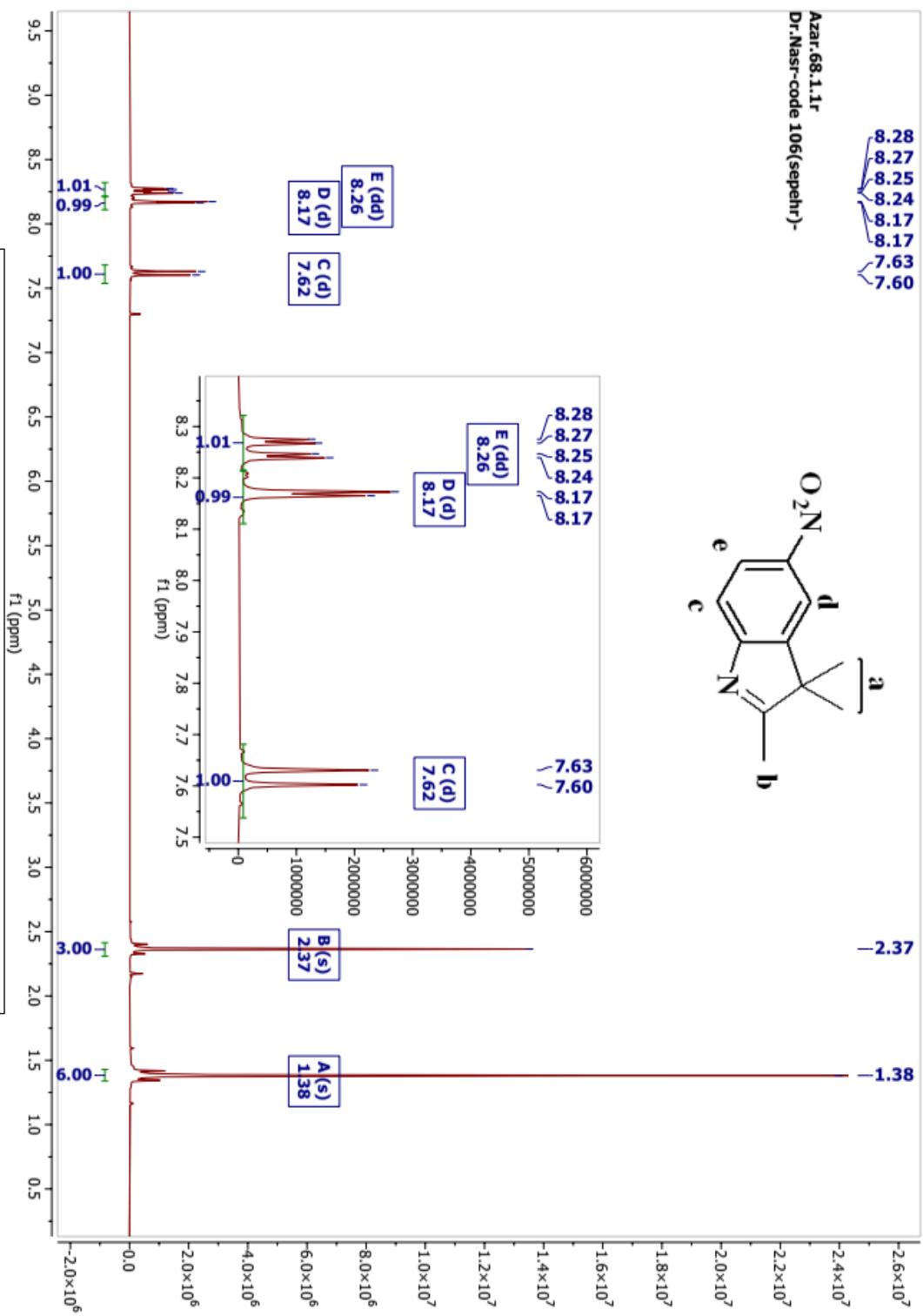


پیوست ۲۹: طیف ¹³C-NMR ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۳,۴,۵-تری-آزول-۴-یل)-متیل)-۳,۴-دی-متیل-۸-نیترواسپرو[اکرومن-۲,۳-ایندولین] (۴۹) در DMSO-d₆

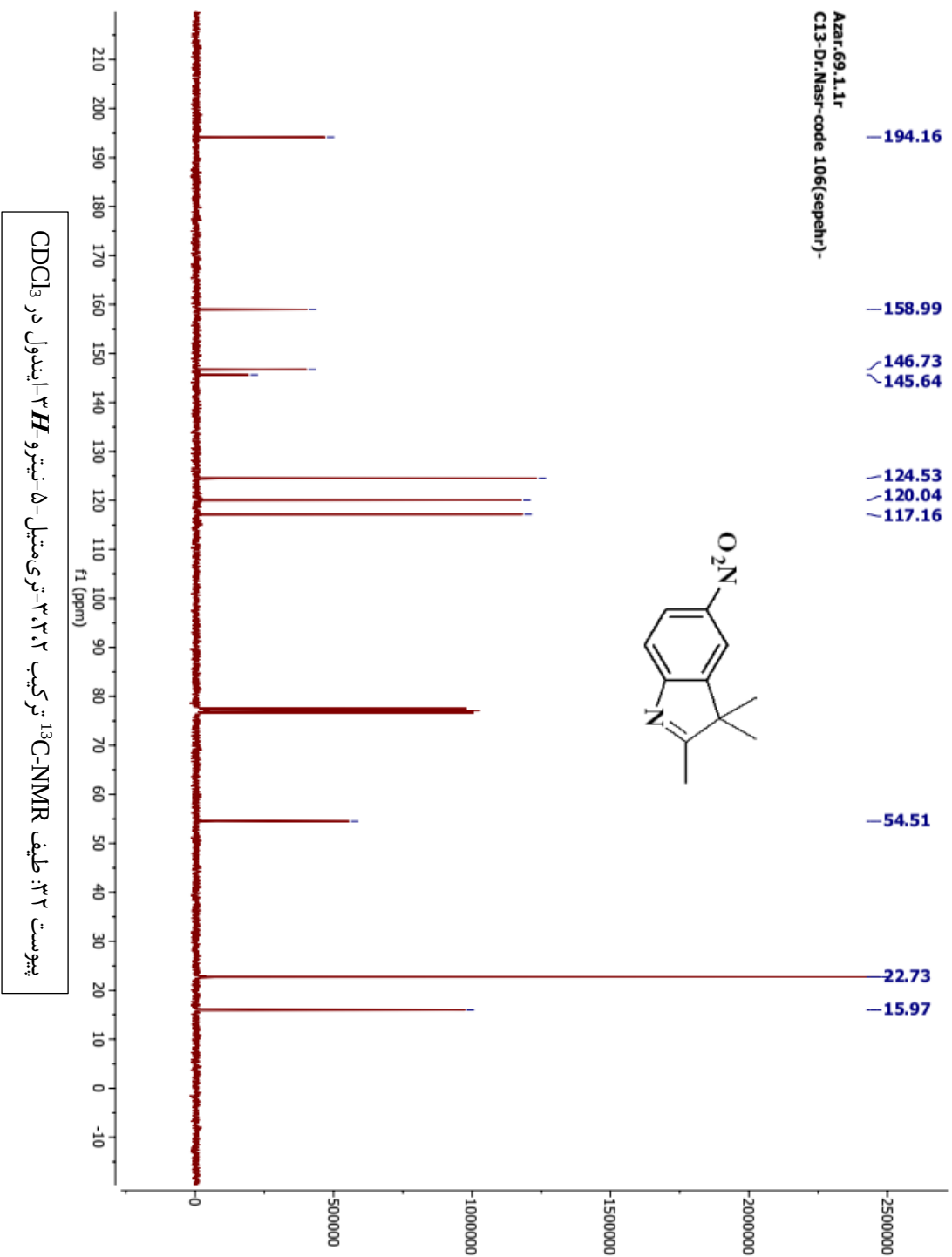


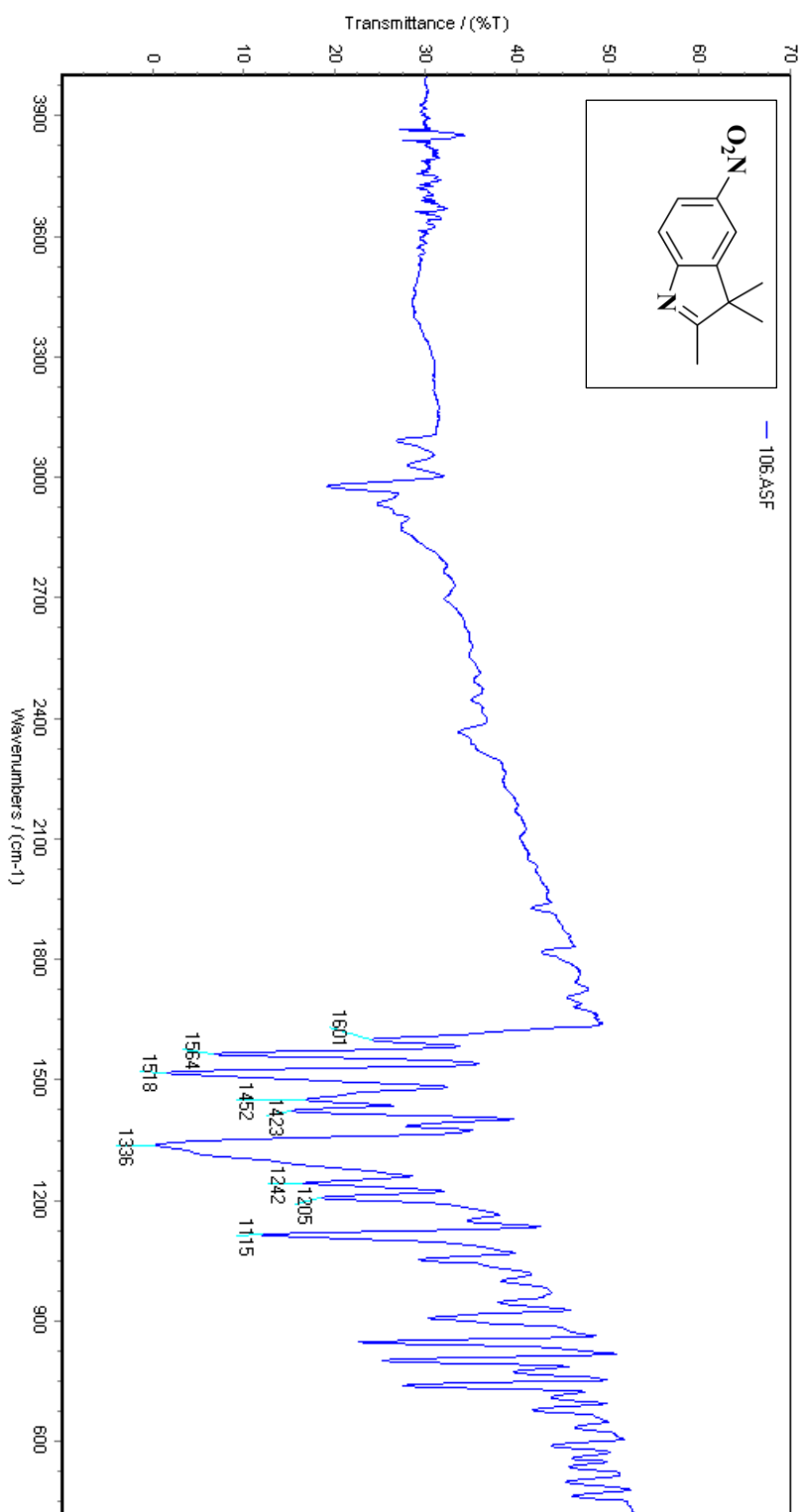
پیوست ۳۰: طیف FT-IR ترکیب ۱-((۱-بنزیل-۱H-۳,۲,۱-تریآزول-۴-یل)متیل)-۳,۲-دی‌متیل-۸-نیترواسپیرو[اکرومن-۲,۲'-ایندولین] (۶۹)

2020/5/13 12:30 K19.ASF



پوست ۳۱: طیف ¹H NMR ترکیب ۳,۳-تری متیل-۵-نیترو-۲-اندول در CDCl₃





پیوست ۳۳: طیف FT-IR ترکیب ۲،۳،۲-تری متیل-۵-نیتر و-۳-ایندول

8.17
8.16
8.14
8.14
7.96
7.95

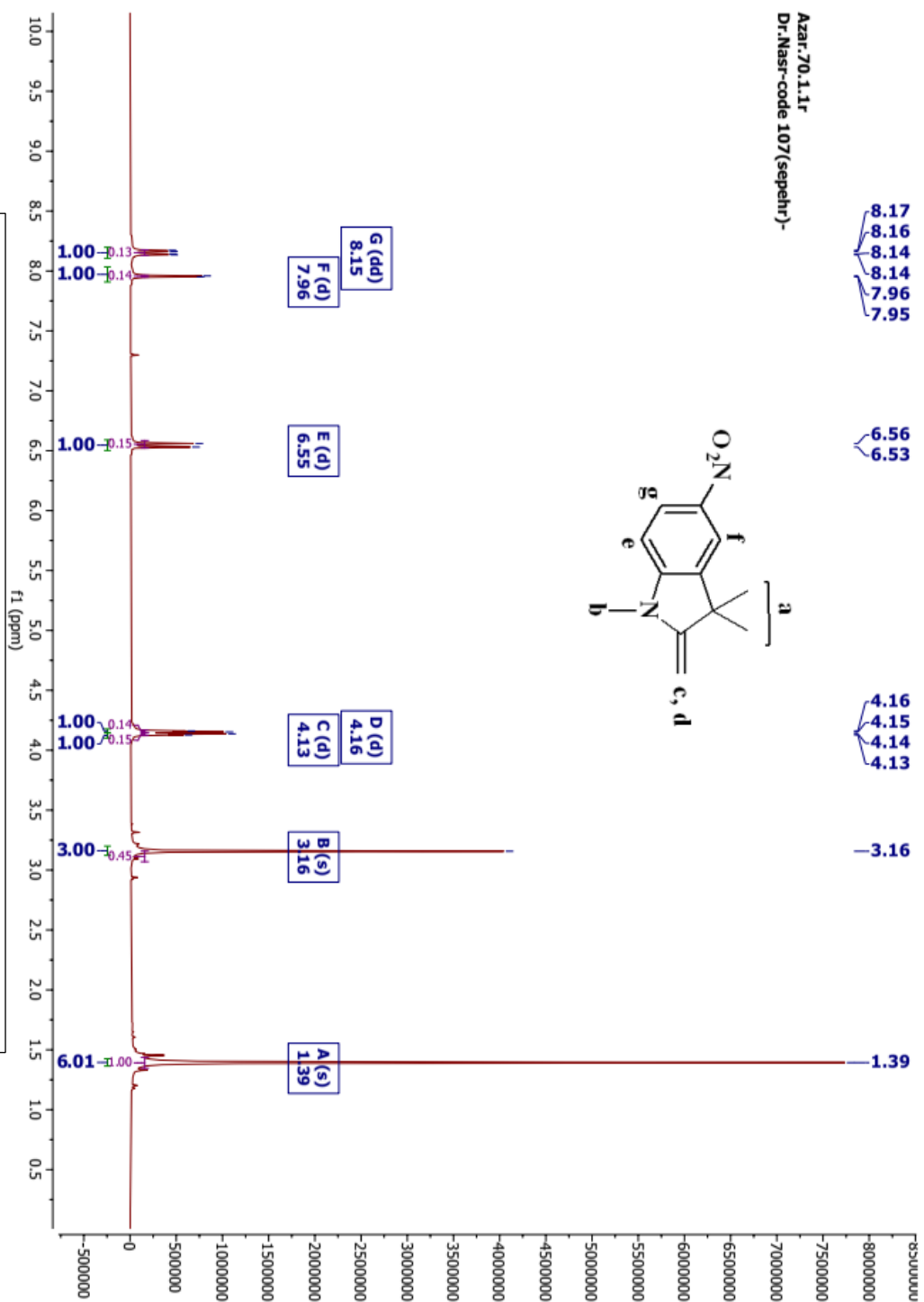
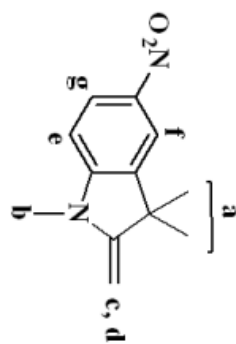
6.56
6.53

4.16
4.15
4.14
4.13

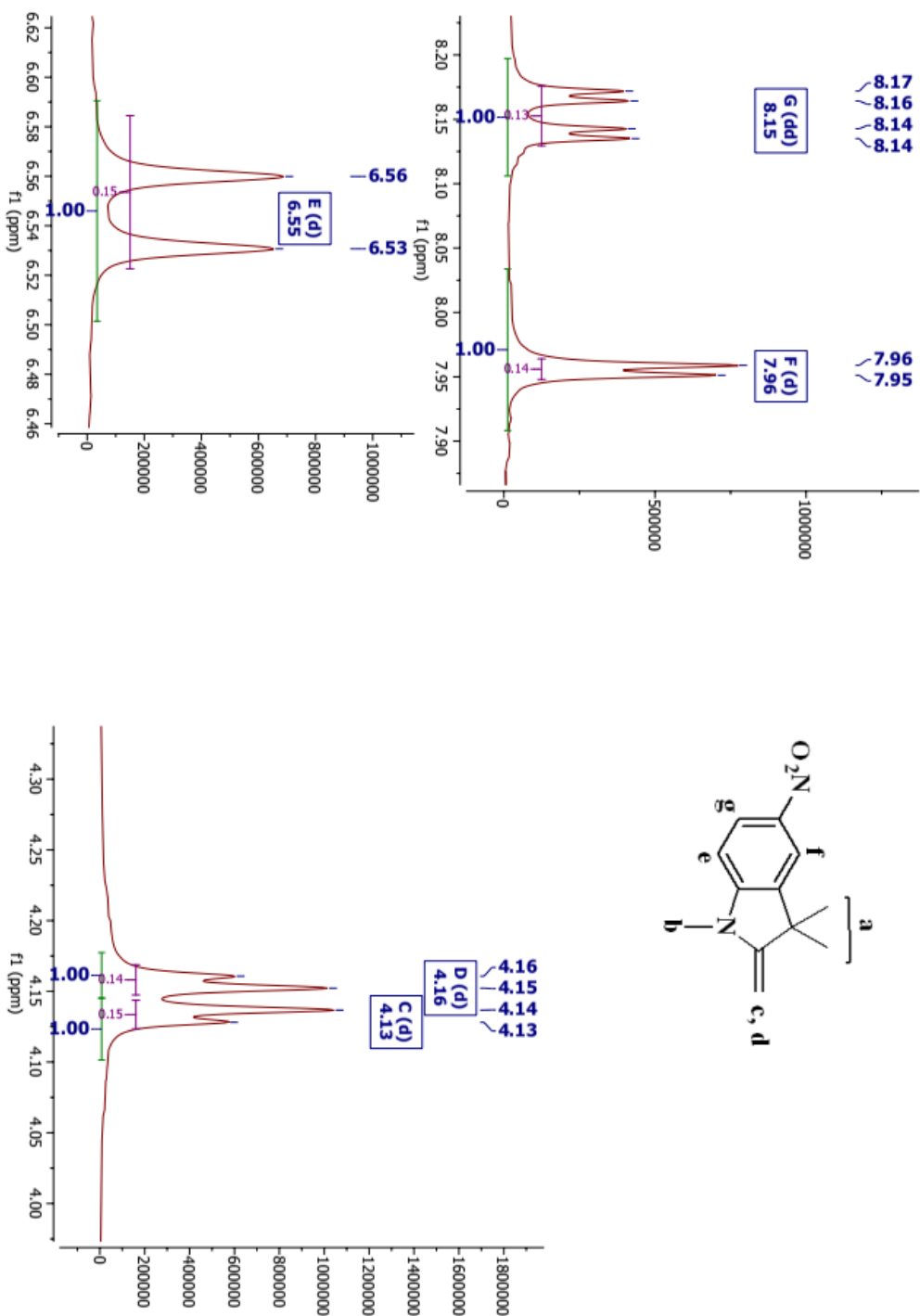
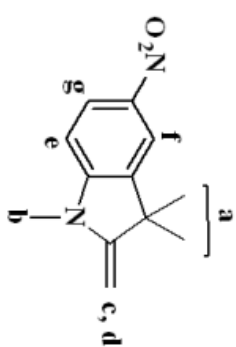
3.16

1.39

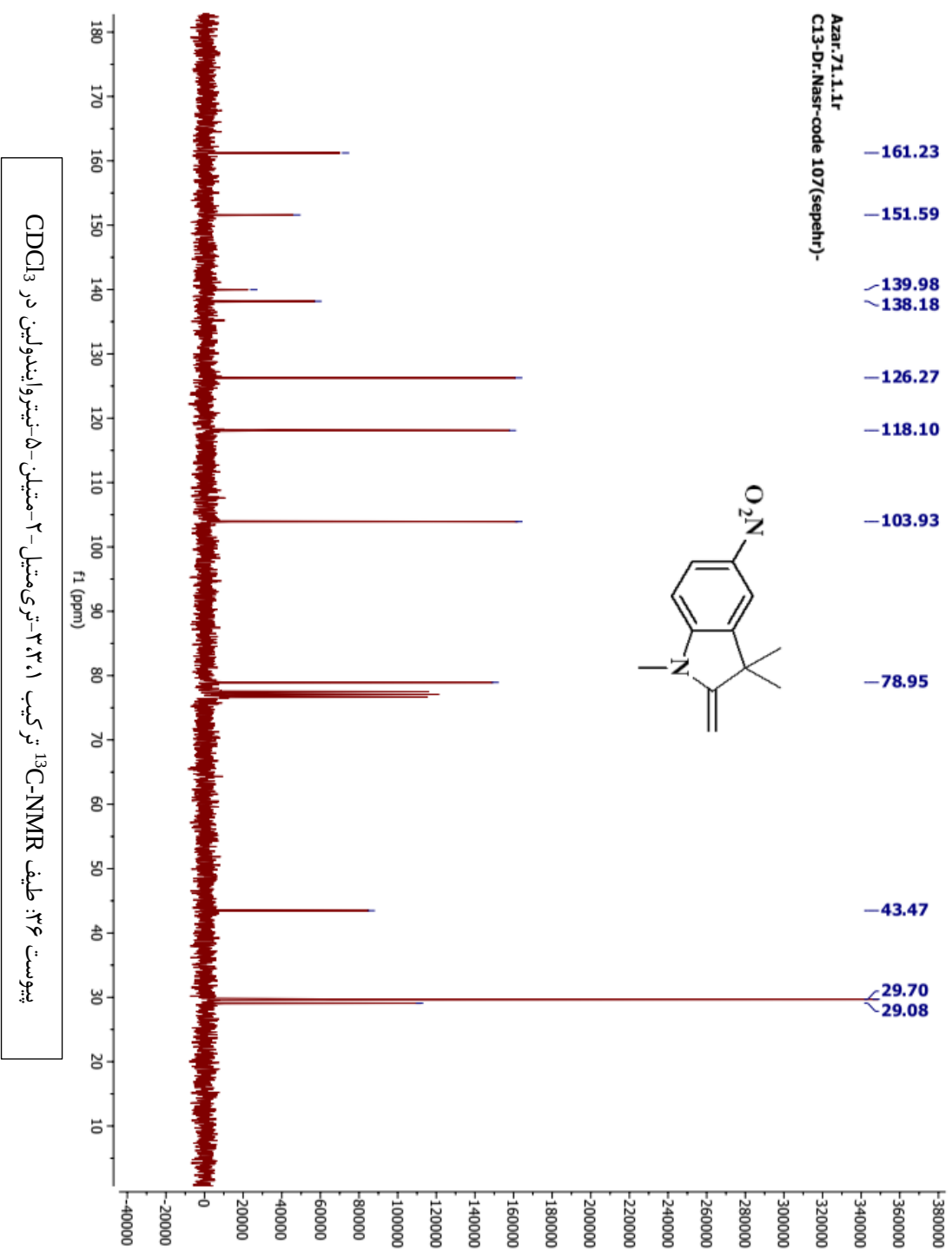
Azar:70.1.1r
Dr.Nasr-code 107(sepehr)-

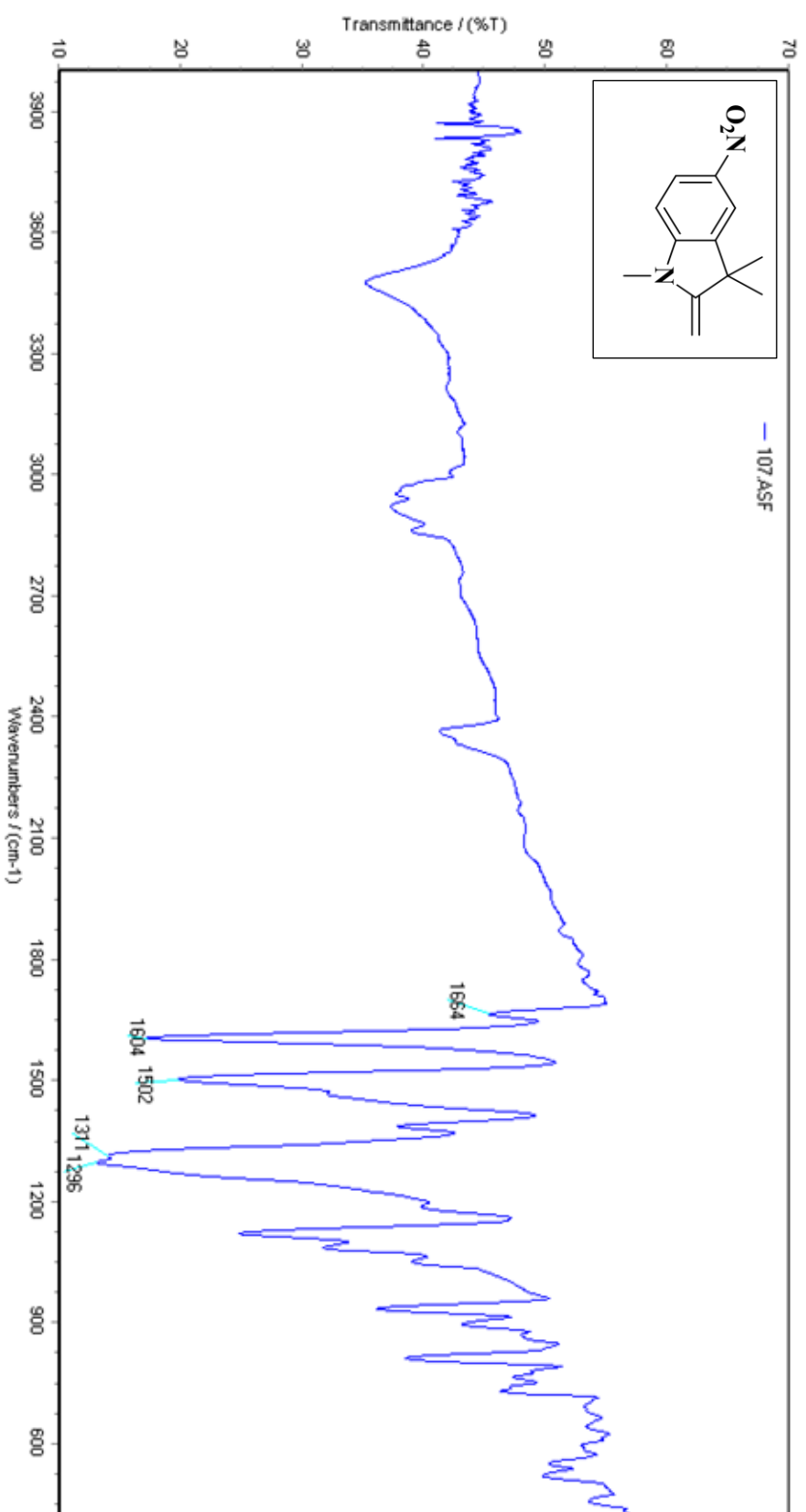


پیوست ۳۴: طیف ^1H NMR ترکیب ۳،۲،۱-تری متیل-۲-متیلن-۵-نیتروافندولین در CDCl_3

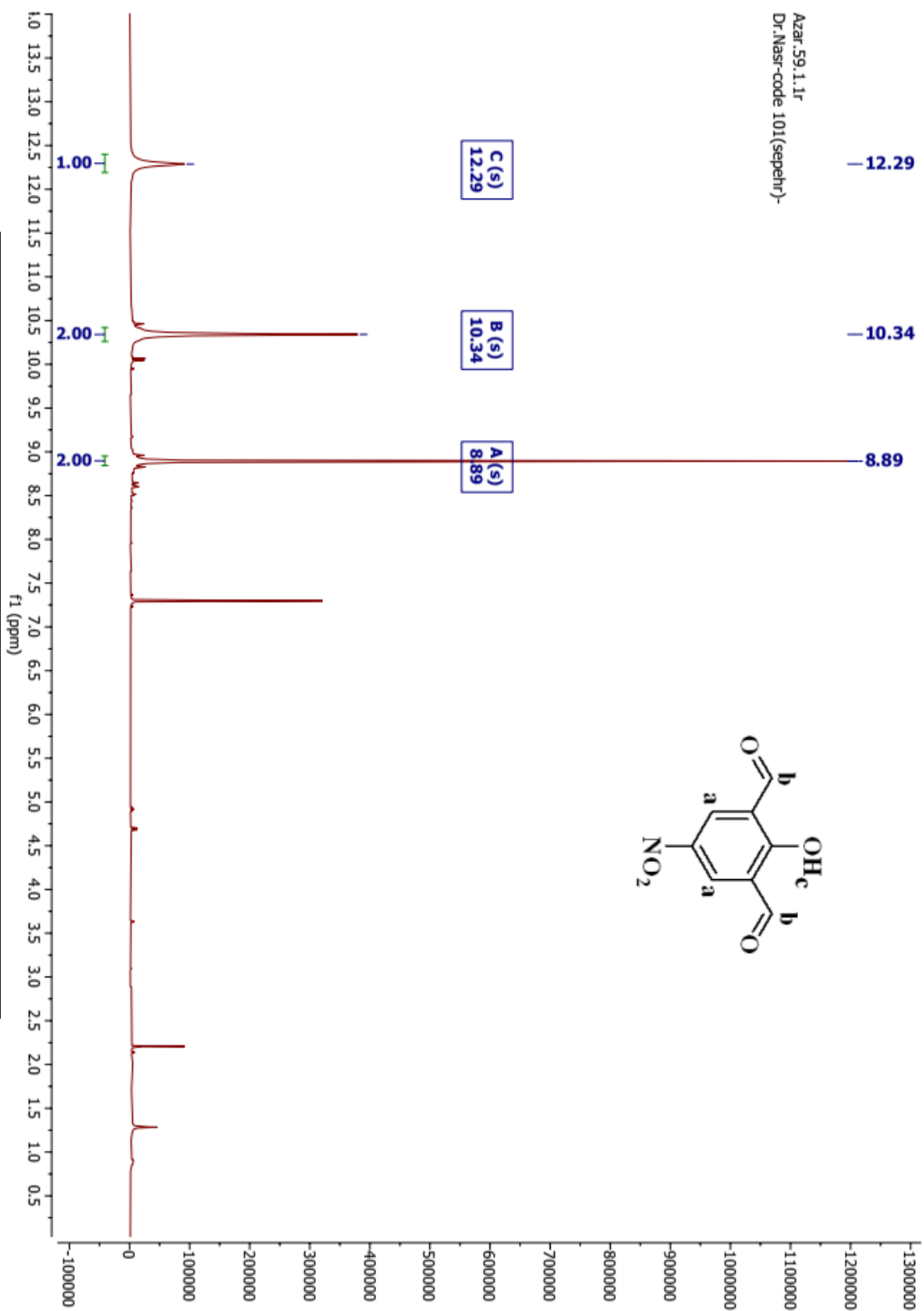


پیوست ۵: بزرگنمایی طیف ¹H NMR ترکیب ۳,۴,۱-تری متیل-۲-متیل-۵-نیتروایندولین در CDCl₃

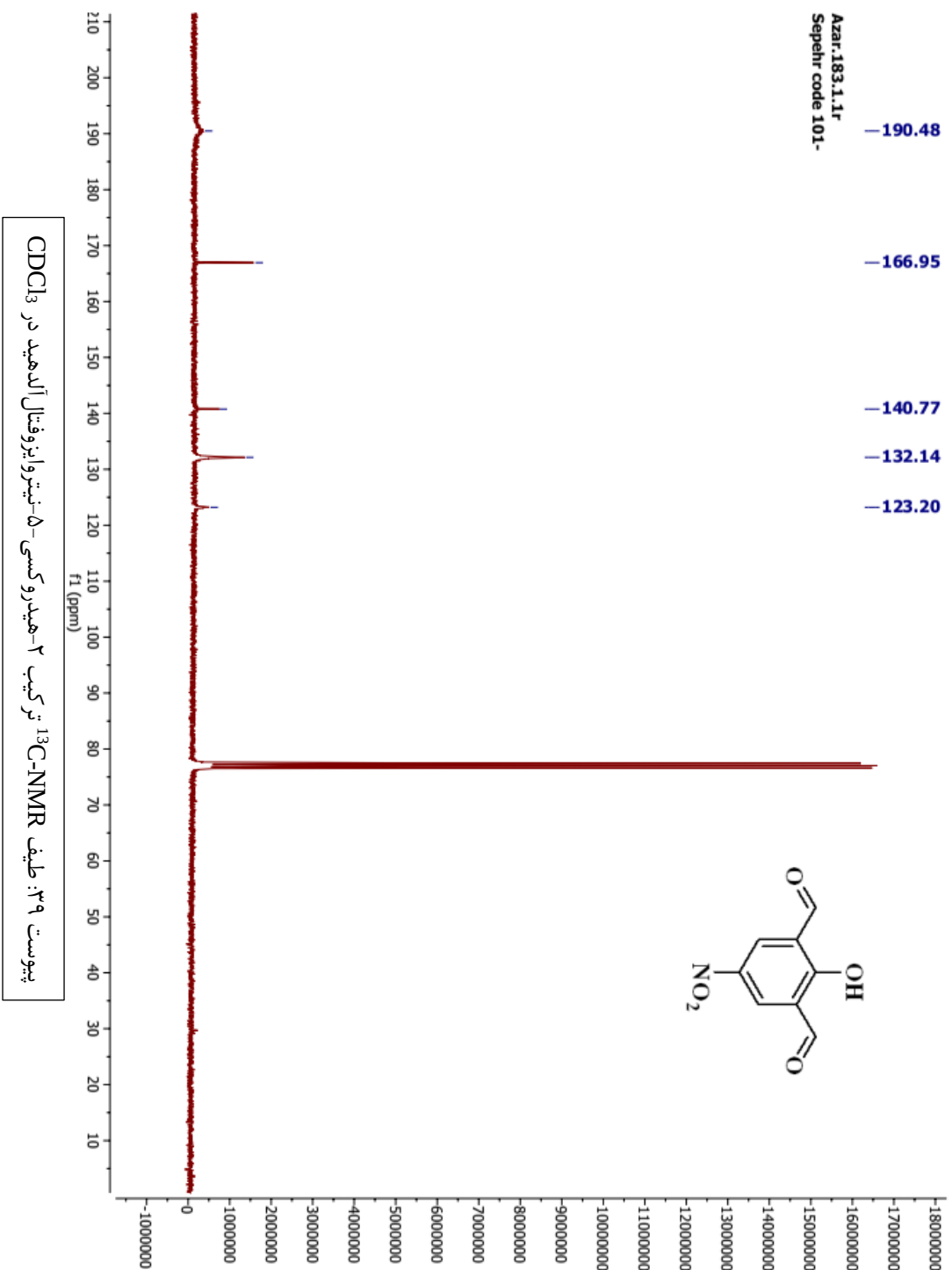


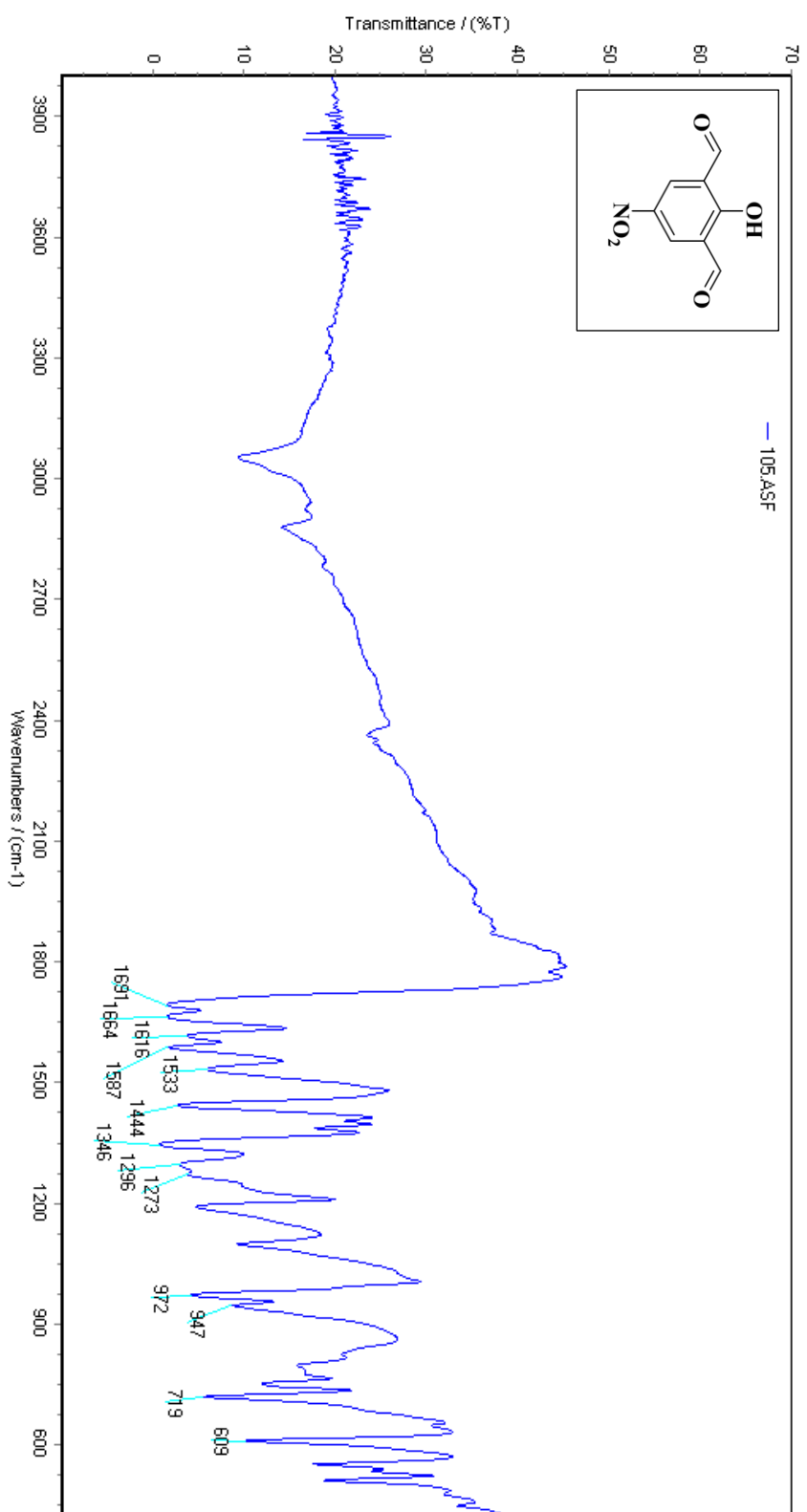


پیوست ۳۷: طیف FT-IR ترکیب ۳،۳،۱-تری‌متیل-۲-متیل-۵-نیتروایندولین



پیوست ۳۸: طیف ^1H NMR ترکیب ۲-هیدروکسی-۵-نیترواروفتال آلدهید در CDCl_3

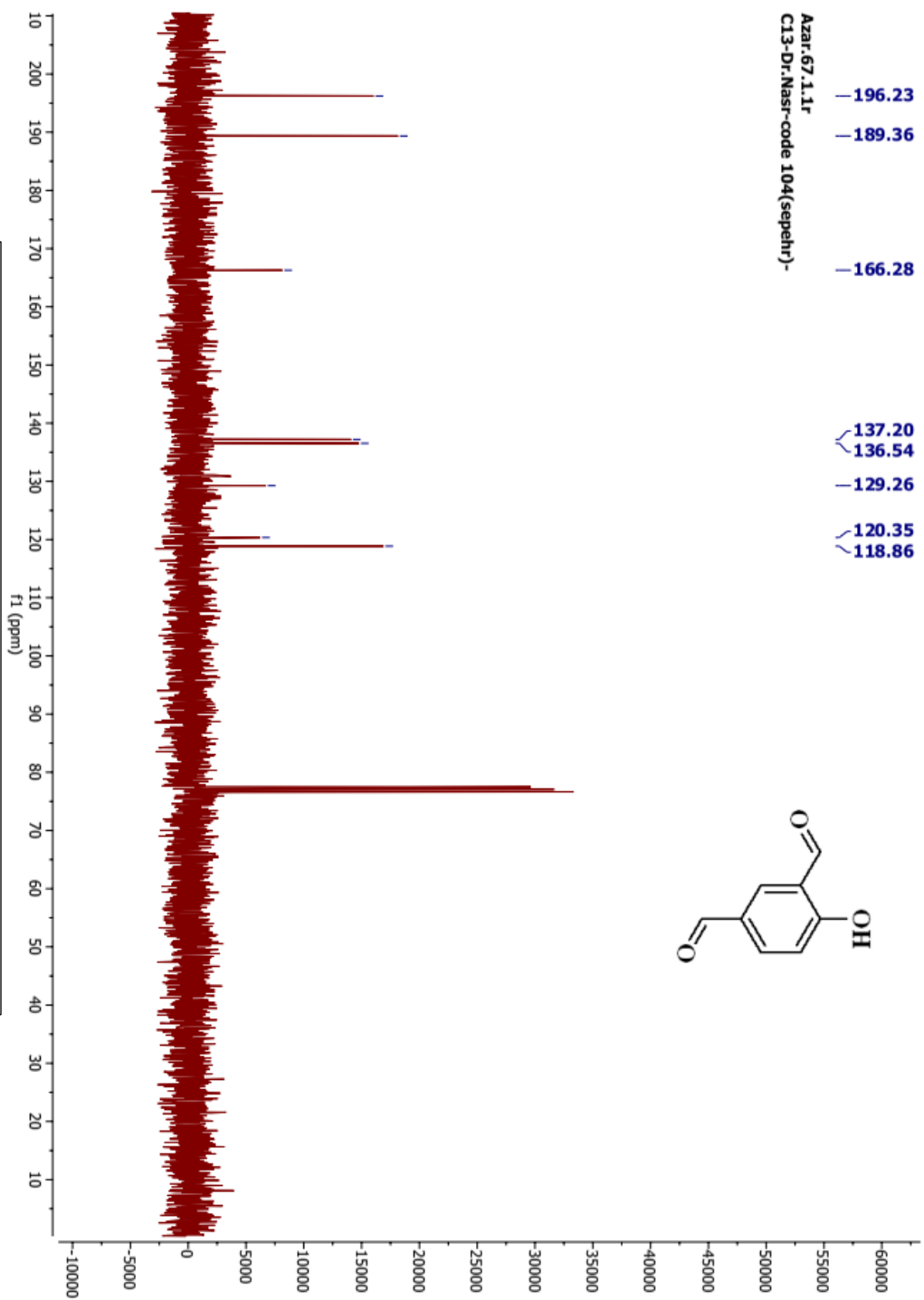




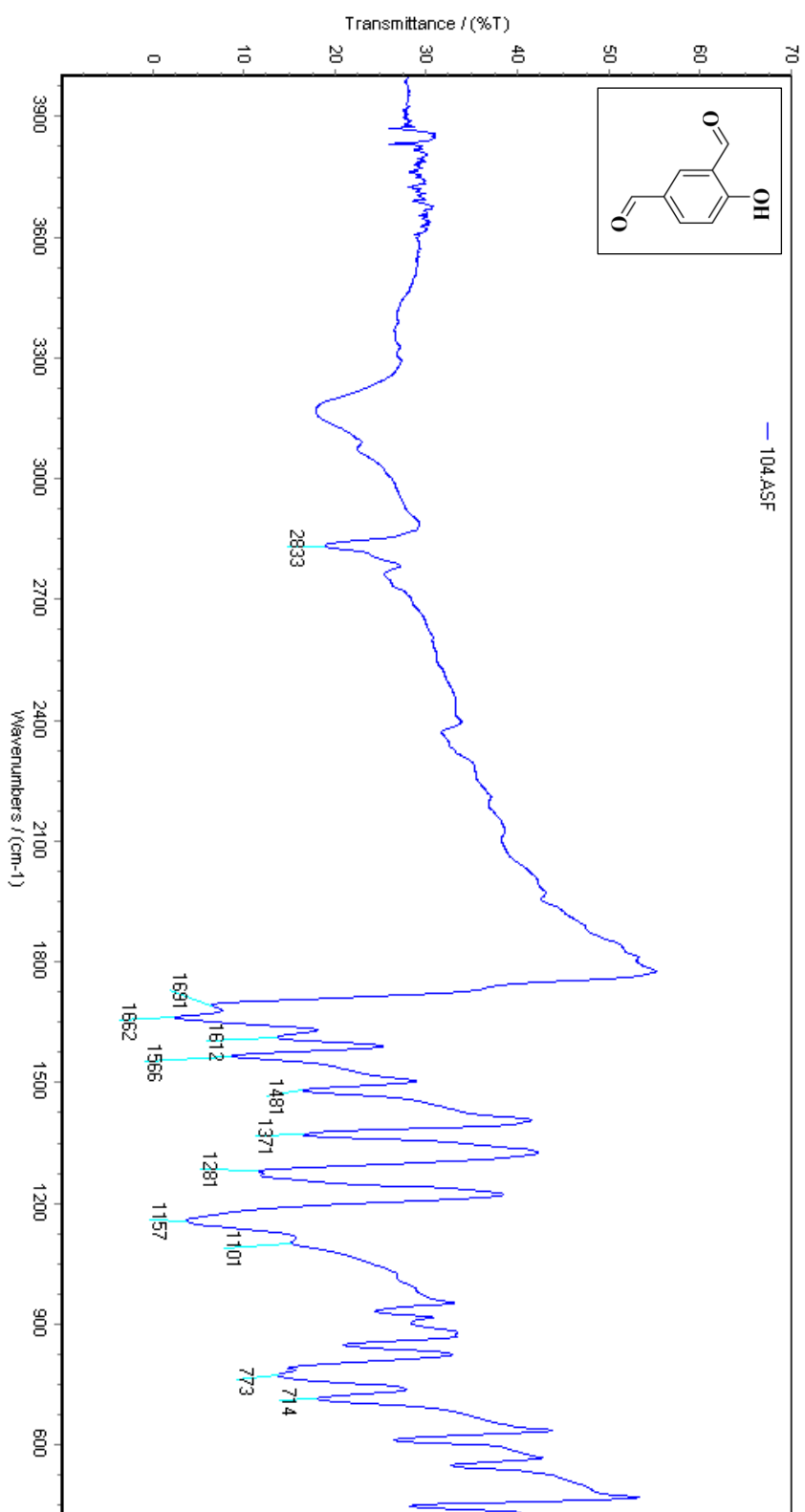
Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2002/12/1 6:5 105.ASF

پیوست ۴۰: طیف FT-IR ترکیب ۲-هیدروکسی-۵-نیتروانیروفتال آلدهید



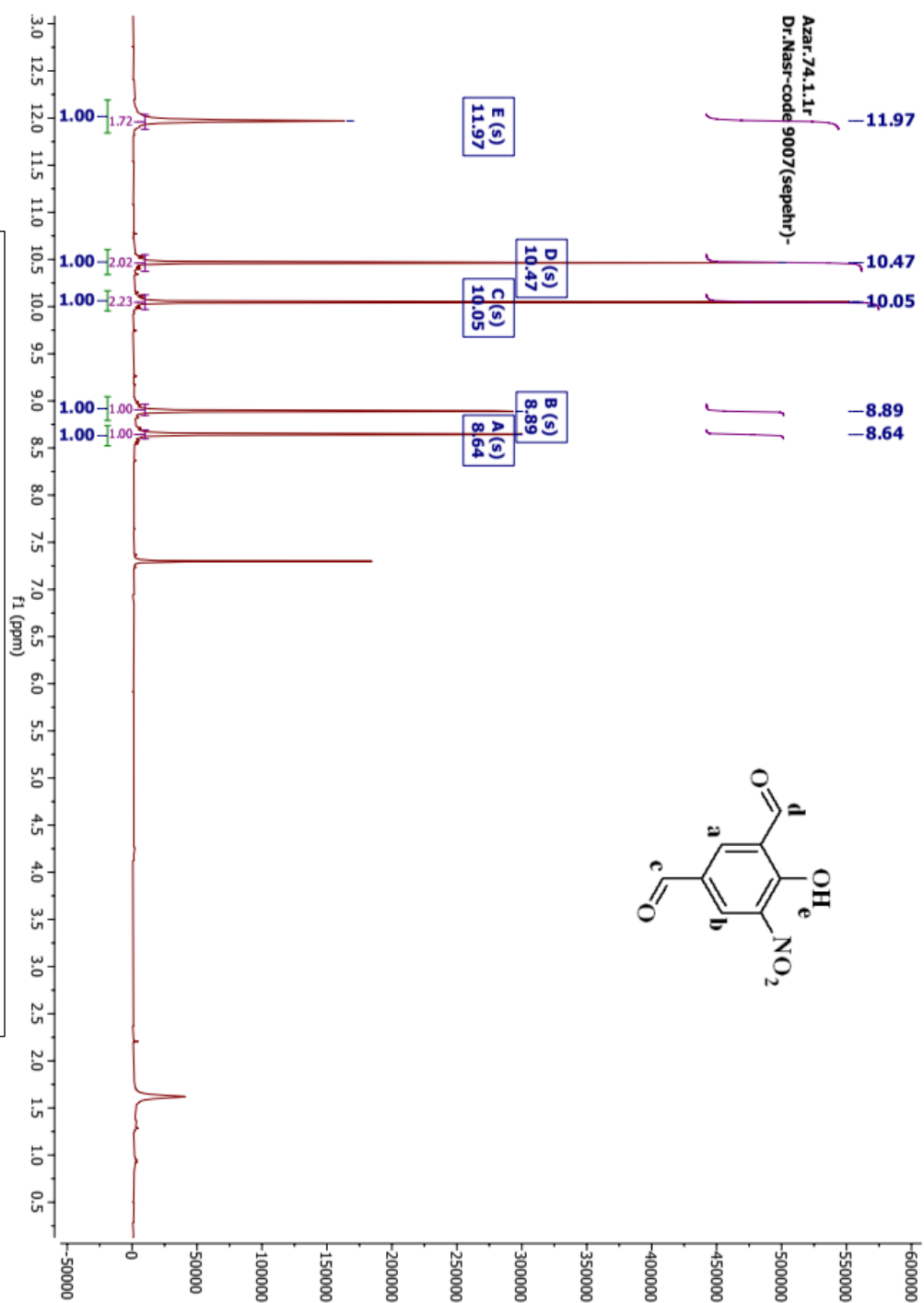
پیوست ۴۲: طیف ¹³C-NMR ترکیب ۵-فرمیل-۲-هیدروکسیبنز آلدهید در CDCl₃



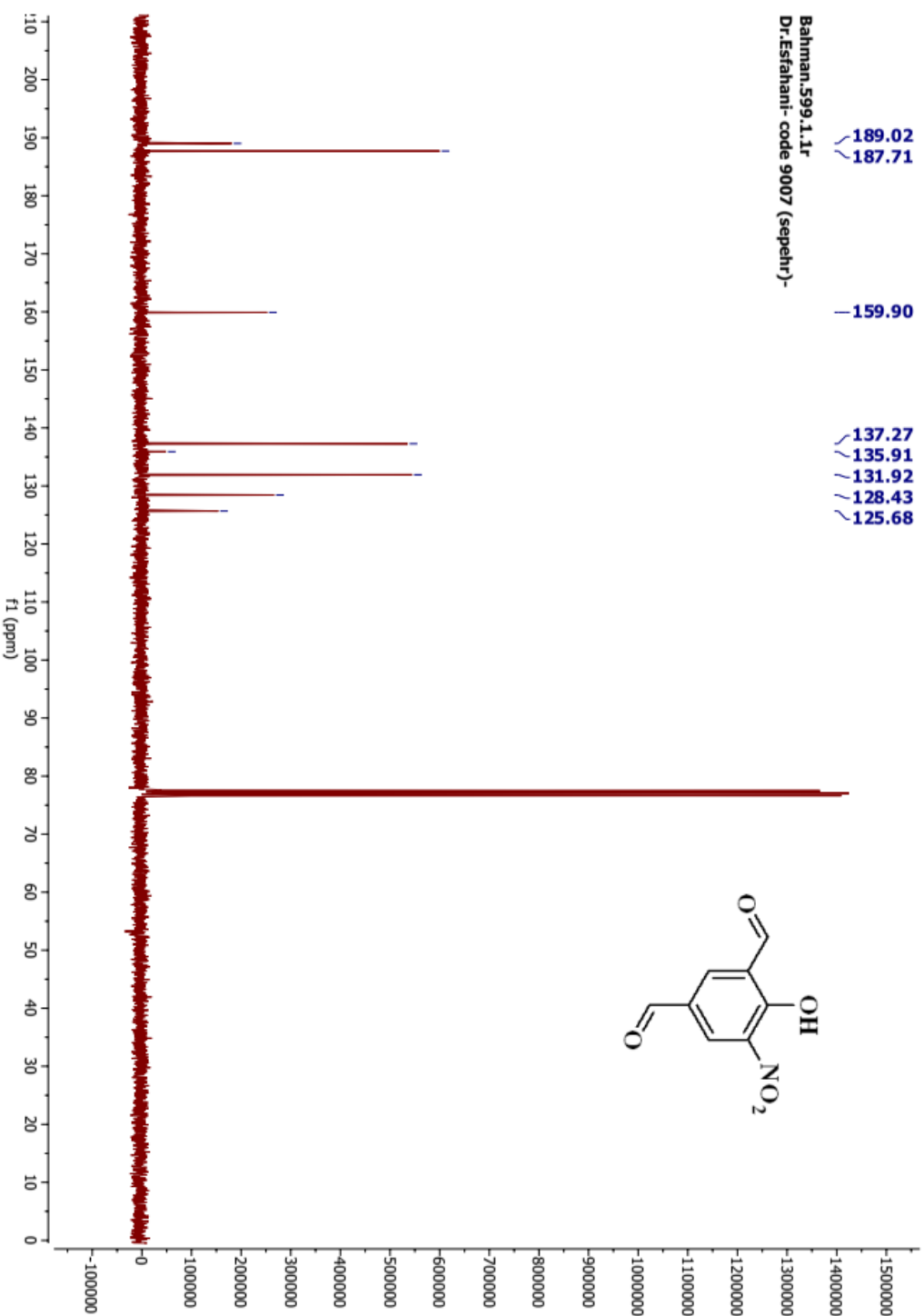
Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2002/12/1 6:51 104.ASF

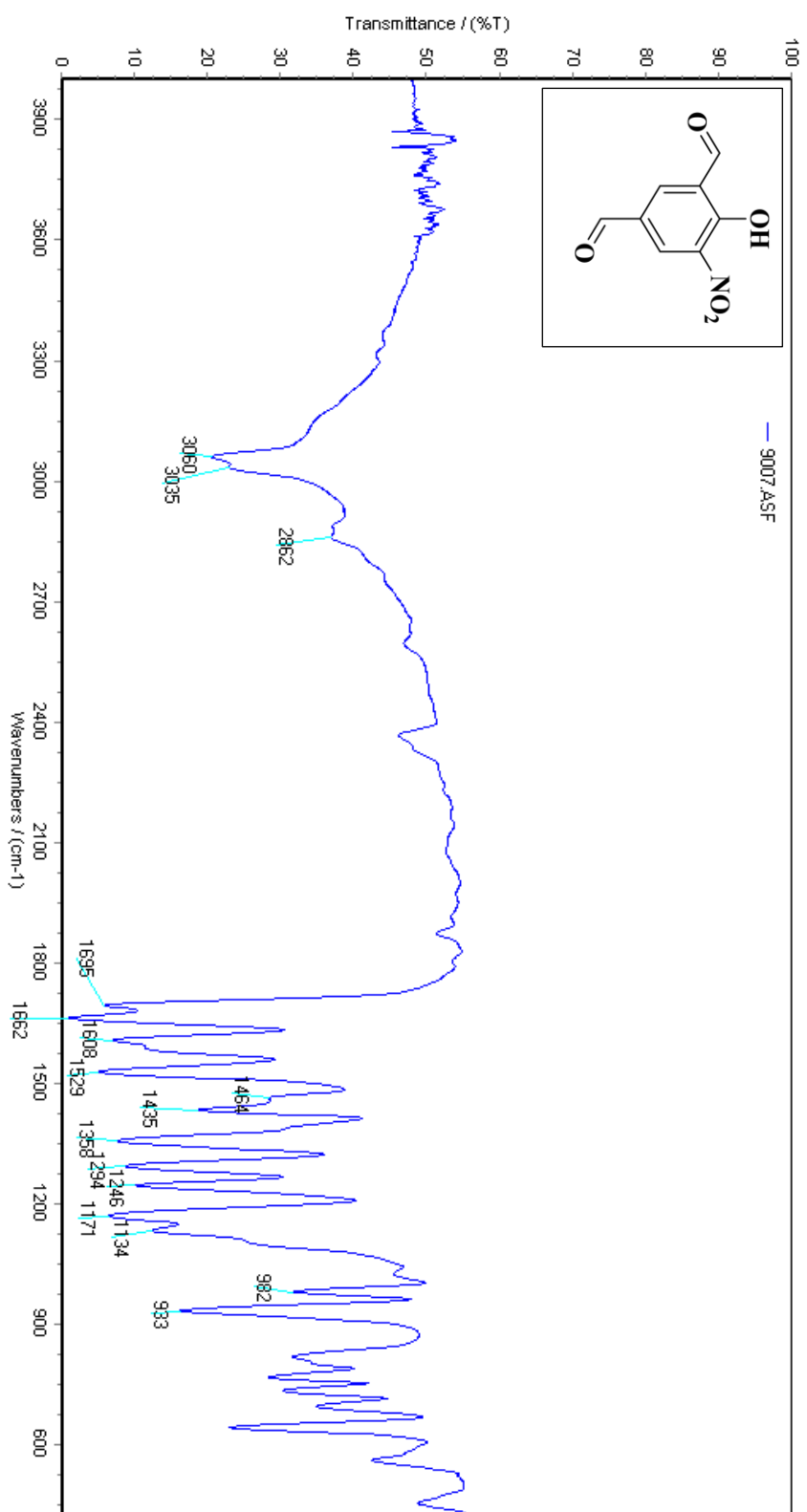
پیوست ۳: طیف FT-IR ترکیب ۵-فرمیل-۲-هیدروکسی بنزالدهید



پیوست ۴۴: طیف ^1H NMR ترکیب ۴-هیدروکسی-۵-نیتروبنزواتال آلدهید در CDCl₃



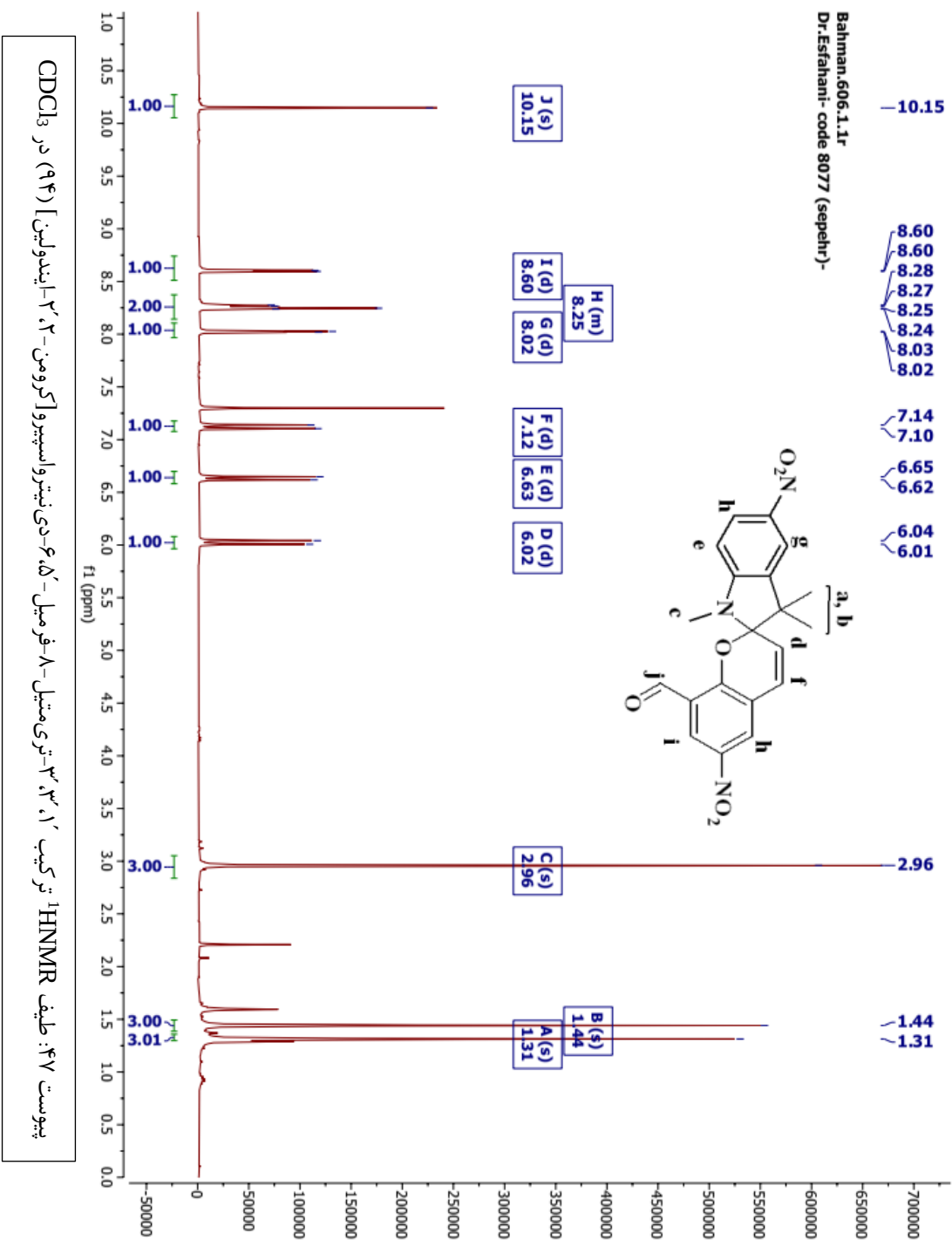
پیوست ۴: طیف ^{13}C -NMR ترکیب ۴-هیدروکسی-۵-نیتروبنزوفتال آلدهید در CDCl_3

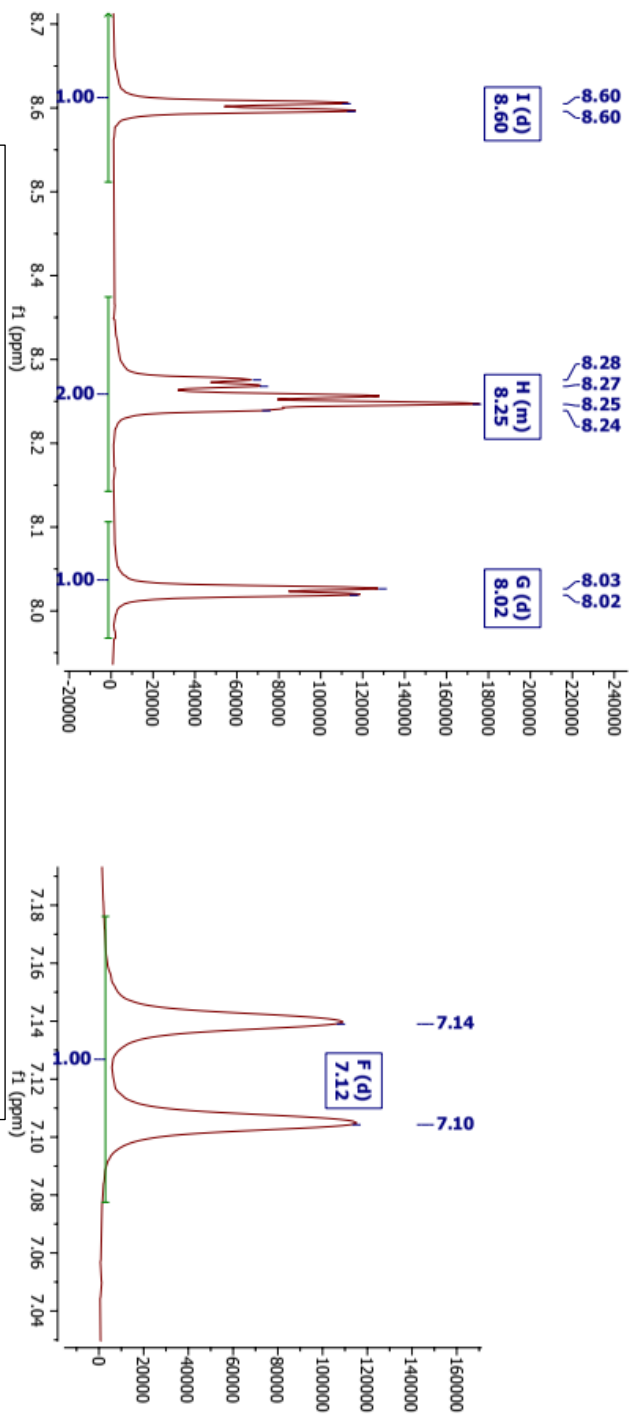
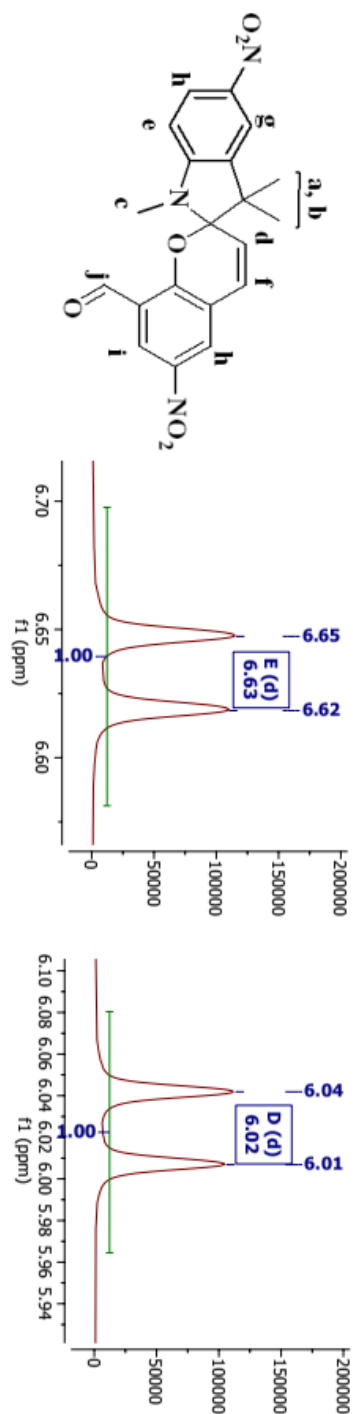


Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

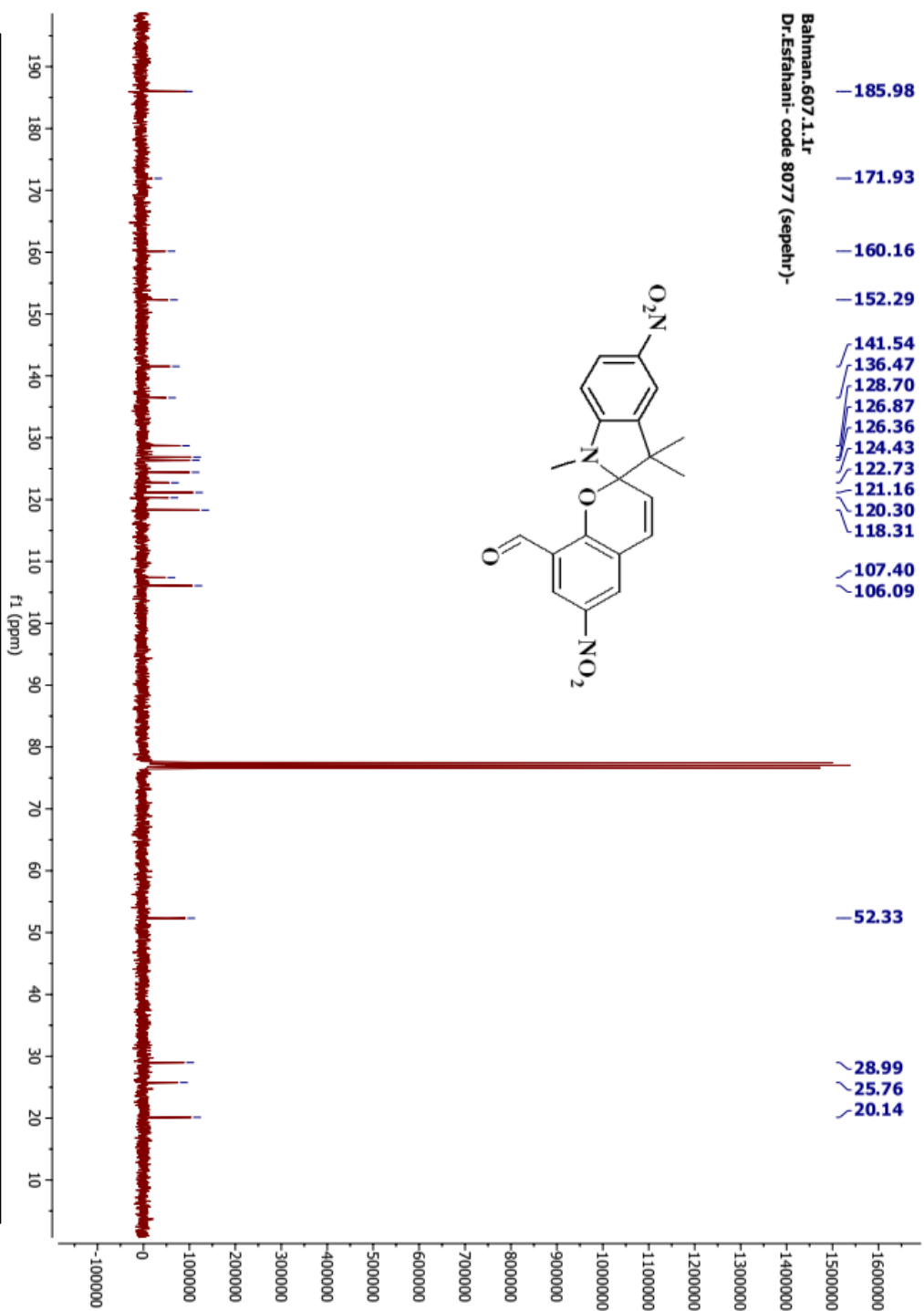
2002/12/1 4:59 9007.ASF

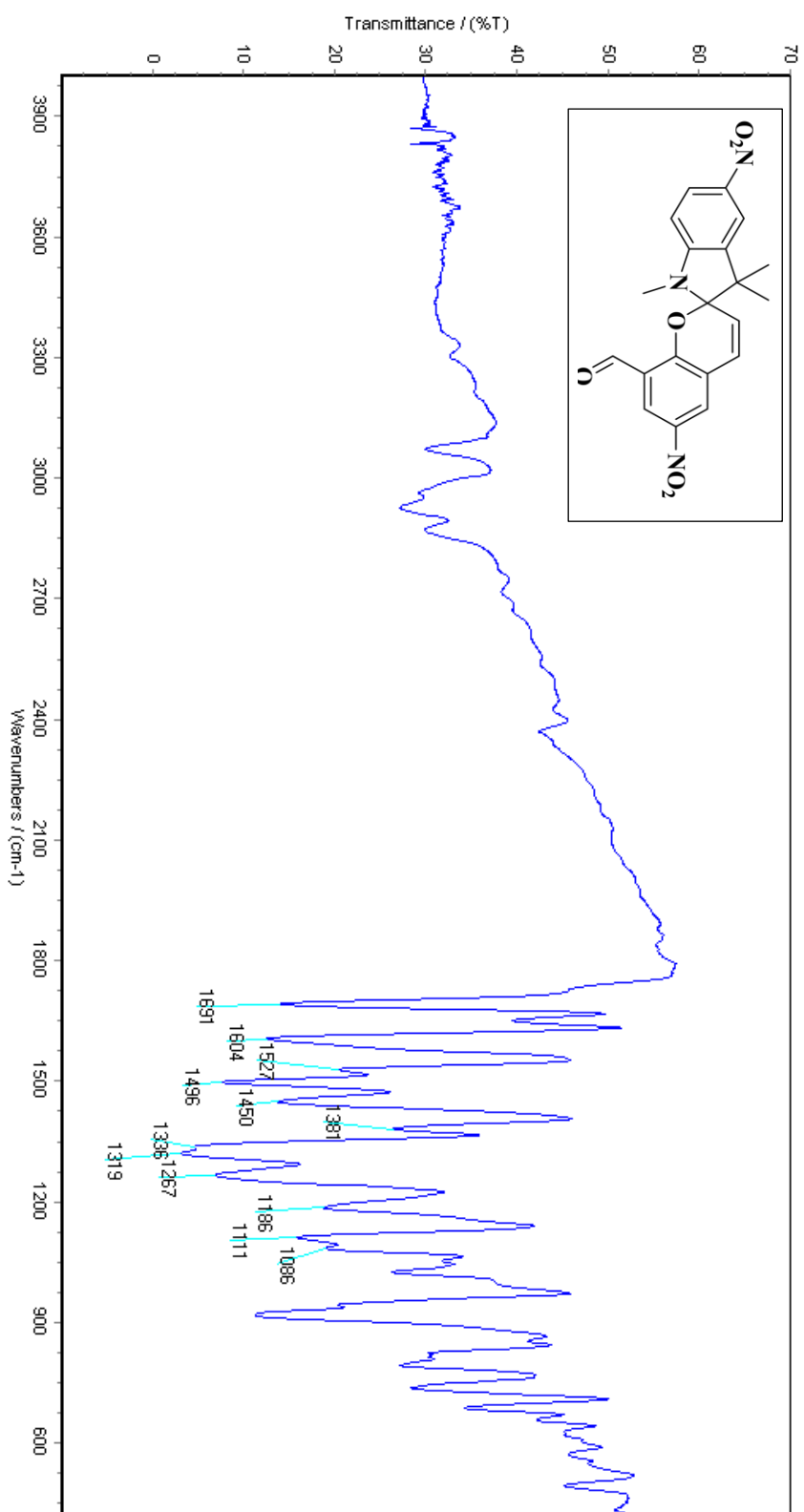
پیوست ۴: طیف FT-IR ترکیب ۴-هیدروکسی-۵-نیتروانیروفتال آلدهید





پیوست ۴۸: بررگنمایی طیف ^1H NMR ترکیب ۳,۳,۱-تری‌متیل-۸-فرمیل-۵,۵-دی-
نیترواسپیرول[کرومن-۳,۲-ا-پندولین] (۹۴) در CDCl_3

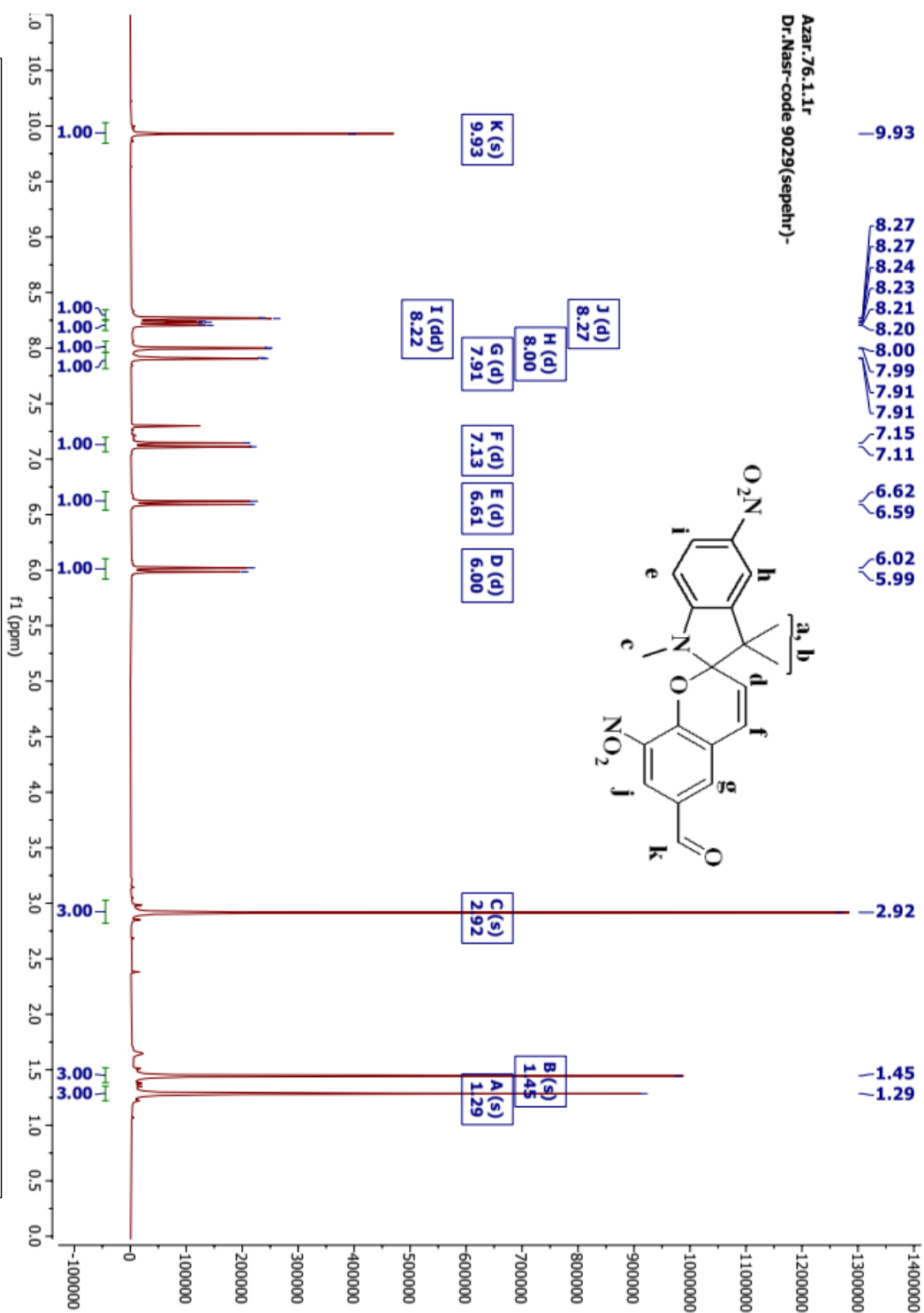




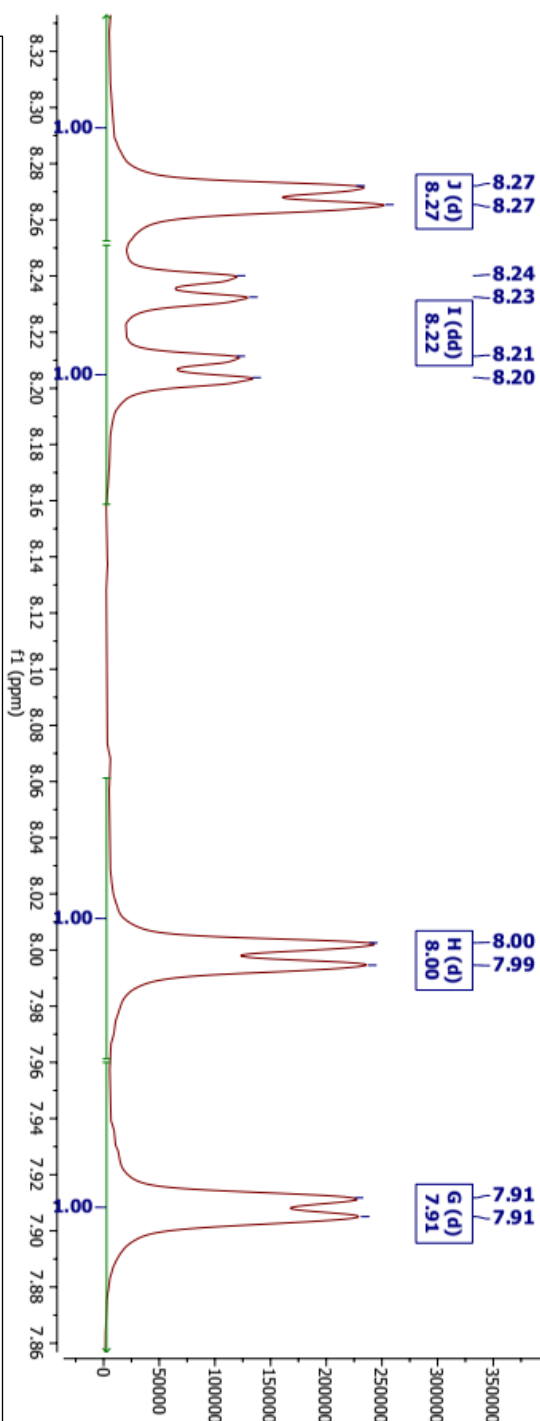
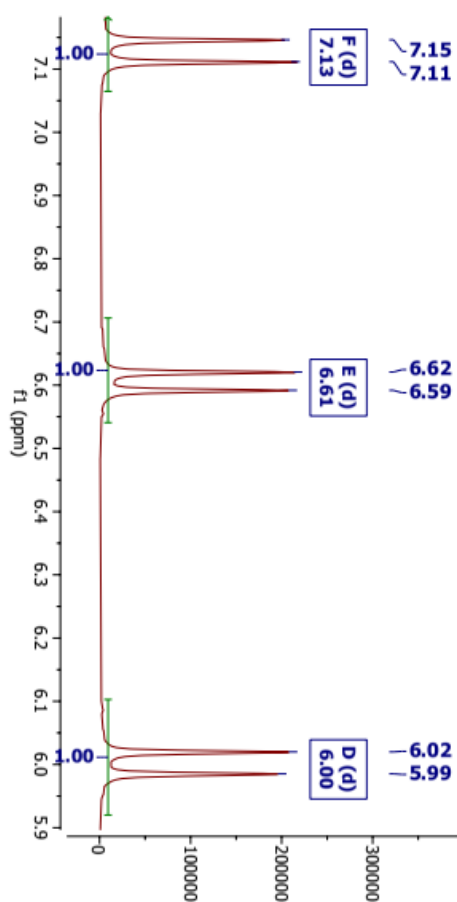
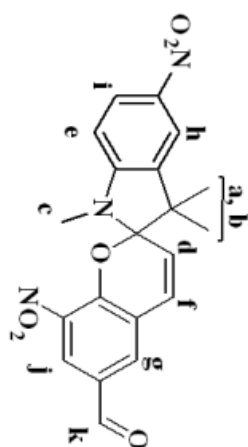
Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

20021221 7:1 8077.ASF

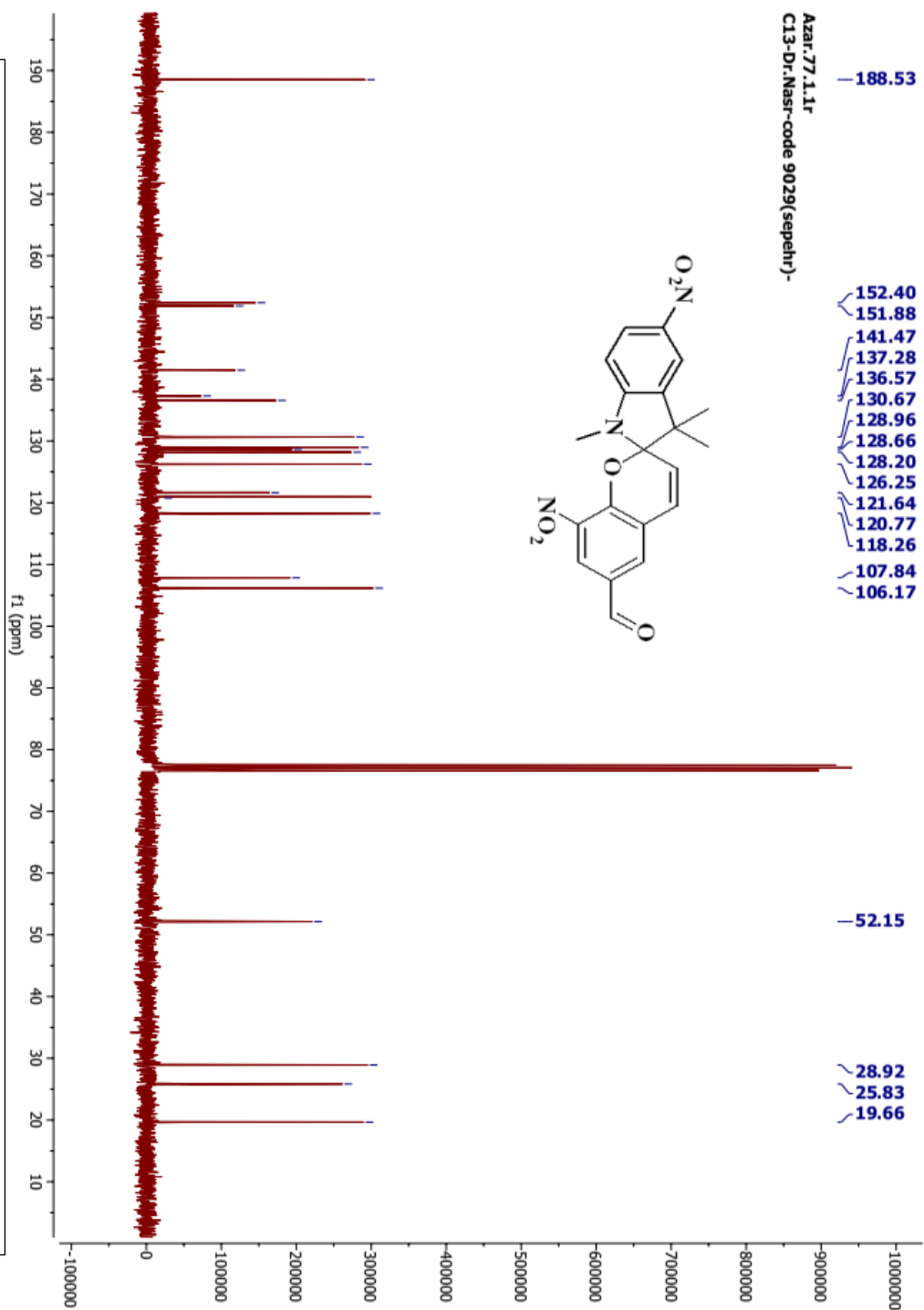
پیوست ۵۰: طیف FT-IR ترکیب ۳،۳،۱-تری متیل-۸-فرمیل-۶-دی نیترو اسپرو [کرومن-۲،۲-ایندولین] (۹۴)



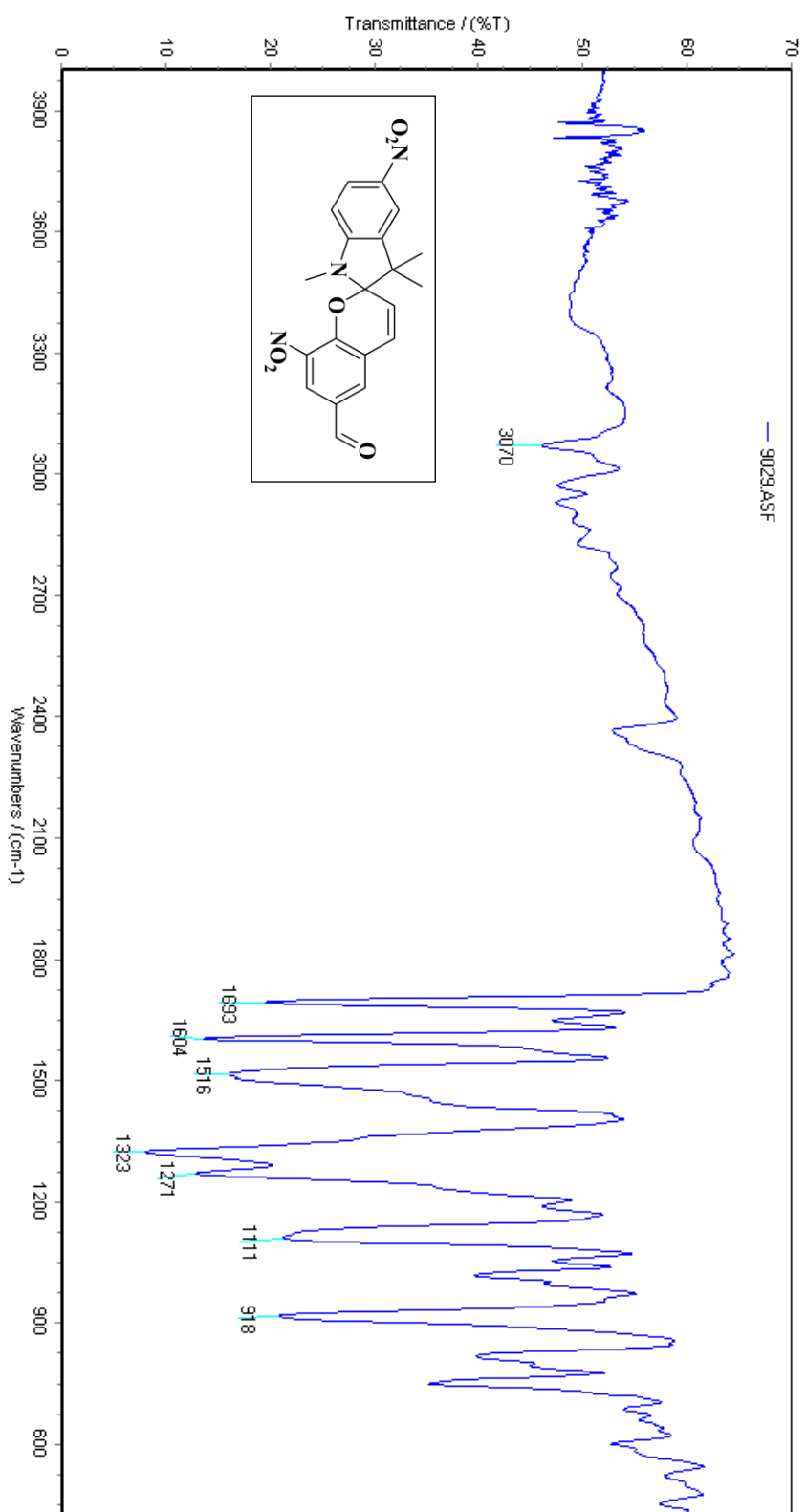
پست ۵۱: طیف ¹H NMR ترکیب ۱',۳',۵'-تری متیل-۶ فرمیل-۸،۸'-دی نیترو اسپرو [۲،۲'-بندولین] (۹۵) در CDCl₃



پوست ۵۲: بزرگ‌نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب $^1\text{H-NMR}$ ۱، ۳، ۳'، ۳''-تری‌متیل-۶-فرمیل-۸۵۵'-دی‌نیتروسیپرواکرومن-۲، ۲'-بندولین] (۹۵) در CDCl_3



پست ۵۳: طیف ^{13}C -NMR ترکیب ^1H -تری متیل-۶ فرمیل-۸ هیدروکسی-۲،۲-ایندولین [۹۵] در CDCl_3



Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

20021211 7:8 9029.ASF

پیوست ۵۴: طیف FT-IR ترکیب ۳',۳',۱'-تری متیل-۶-فرمیل-۸,۸'-دی نیترو استیرو [اکرومن-۲',۲-ایندولین] (۹۵)

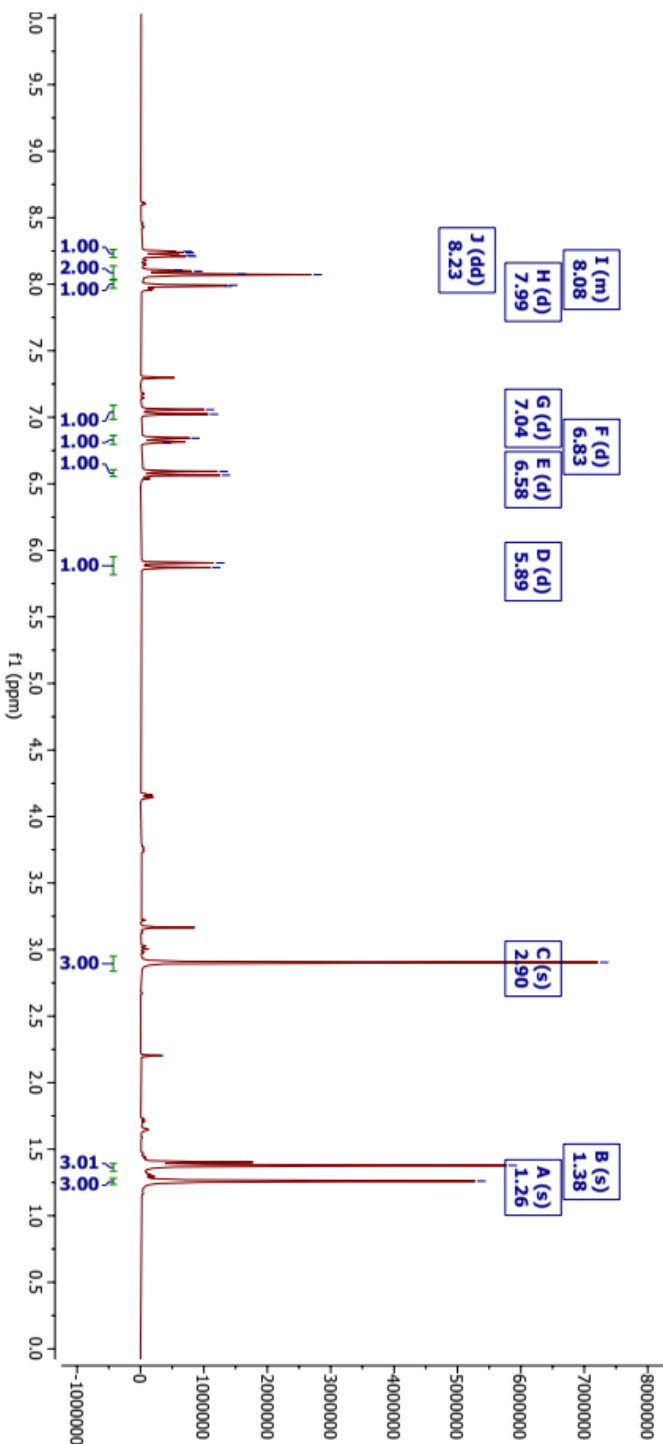
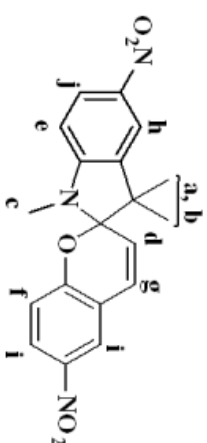
8.25
8.24
8.22
8.21
8.11
8.10
8.08
8.07
7.99
7.98
7.06
7.02
6.84
6.81
6.59
6.56

5.91
5.87

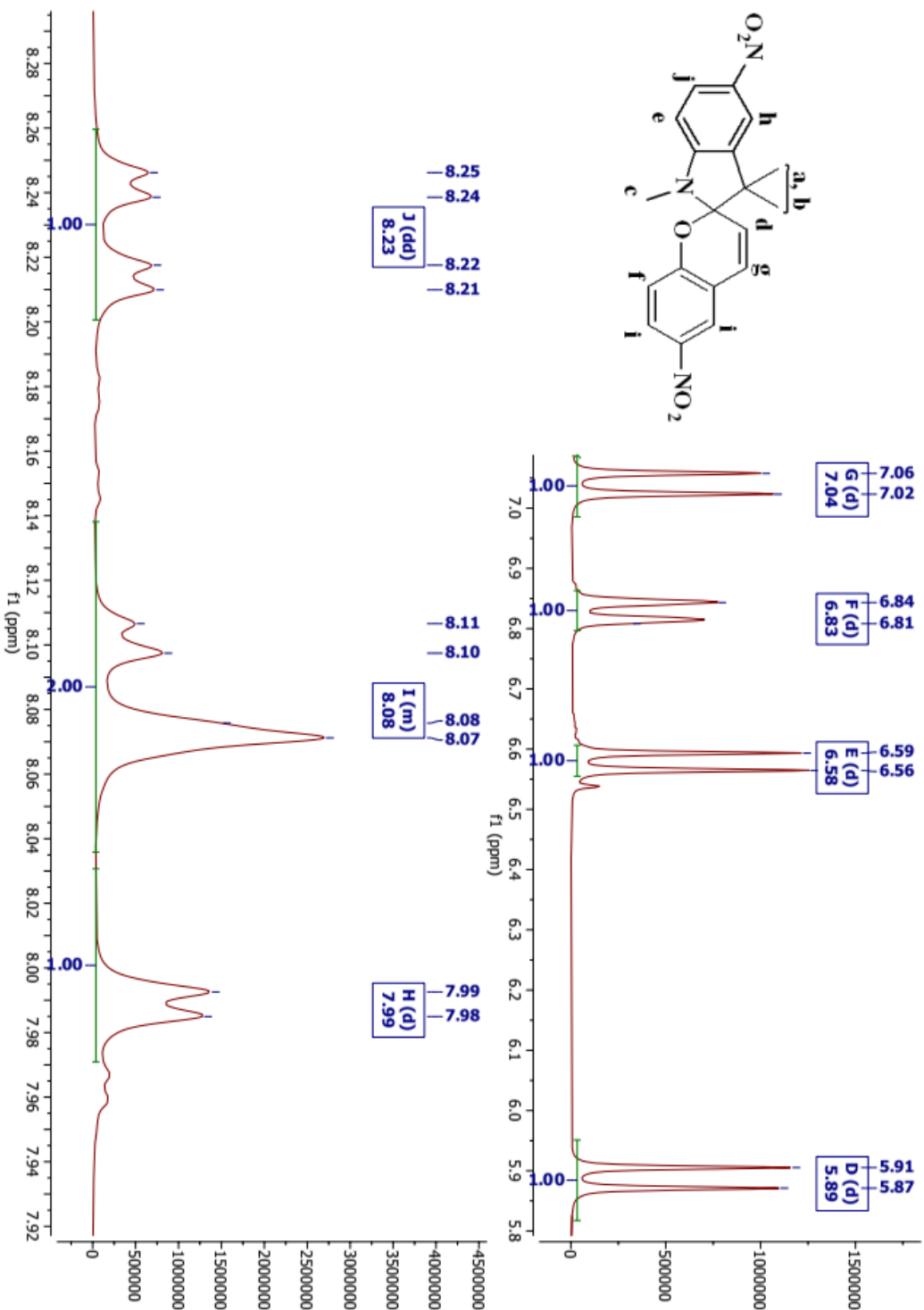
2.90

1.38
1.26

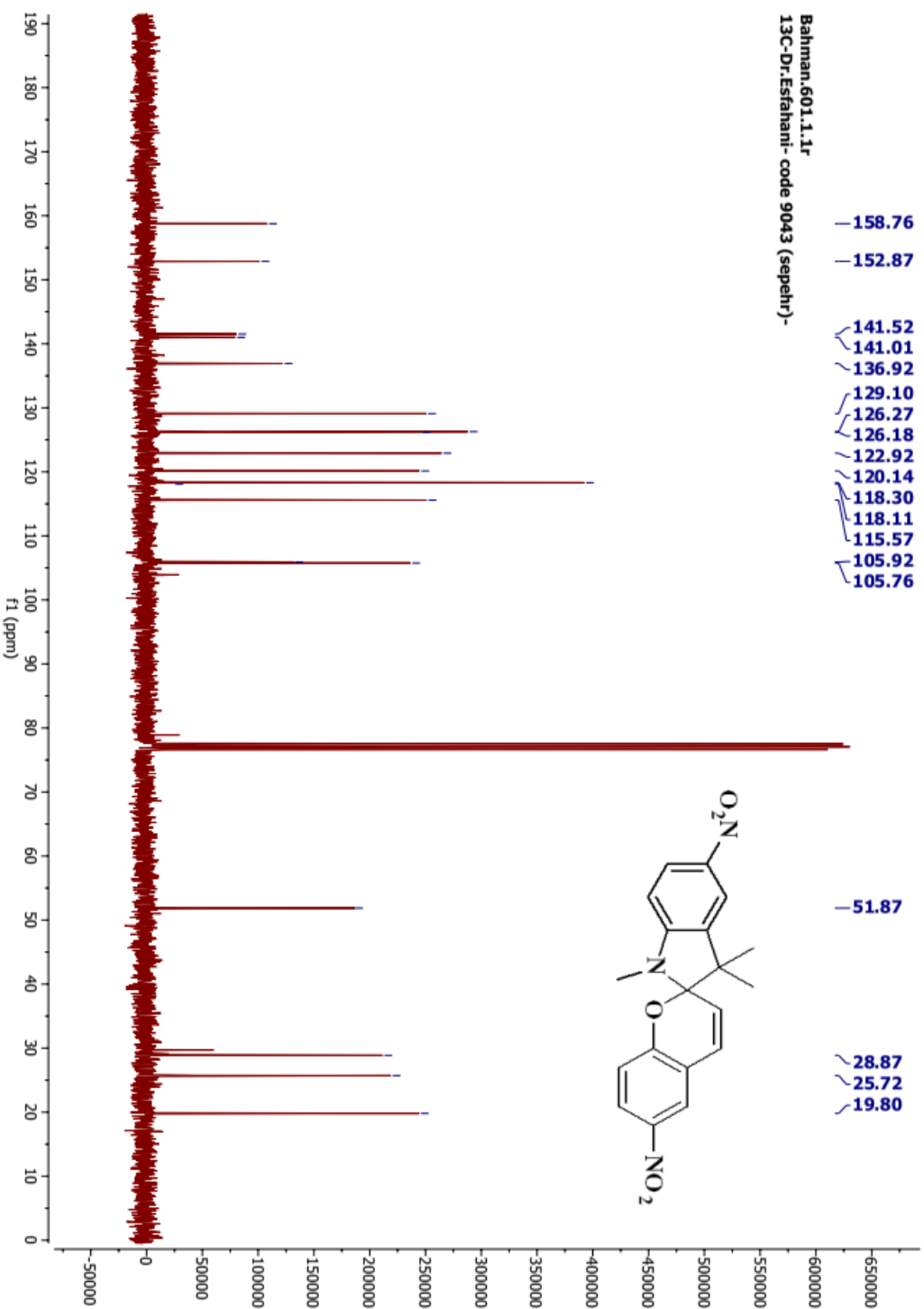
Bahman,600.1,1r
Dr.Esfahani- code 9043 (sepehr)-



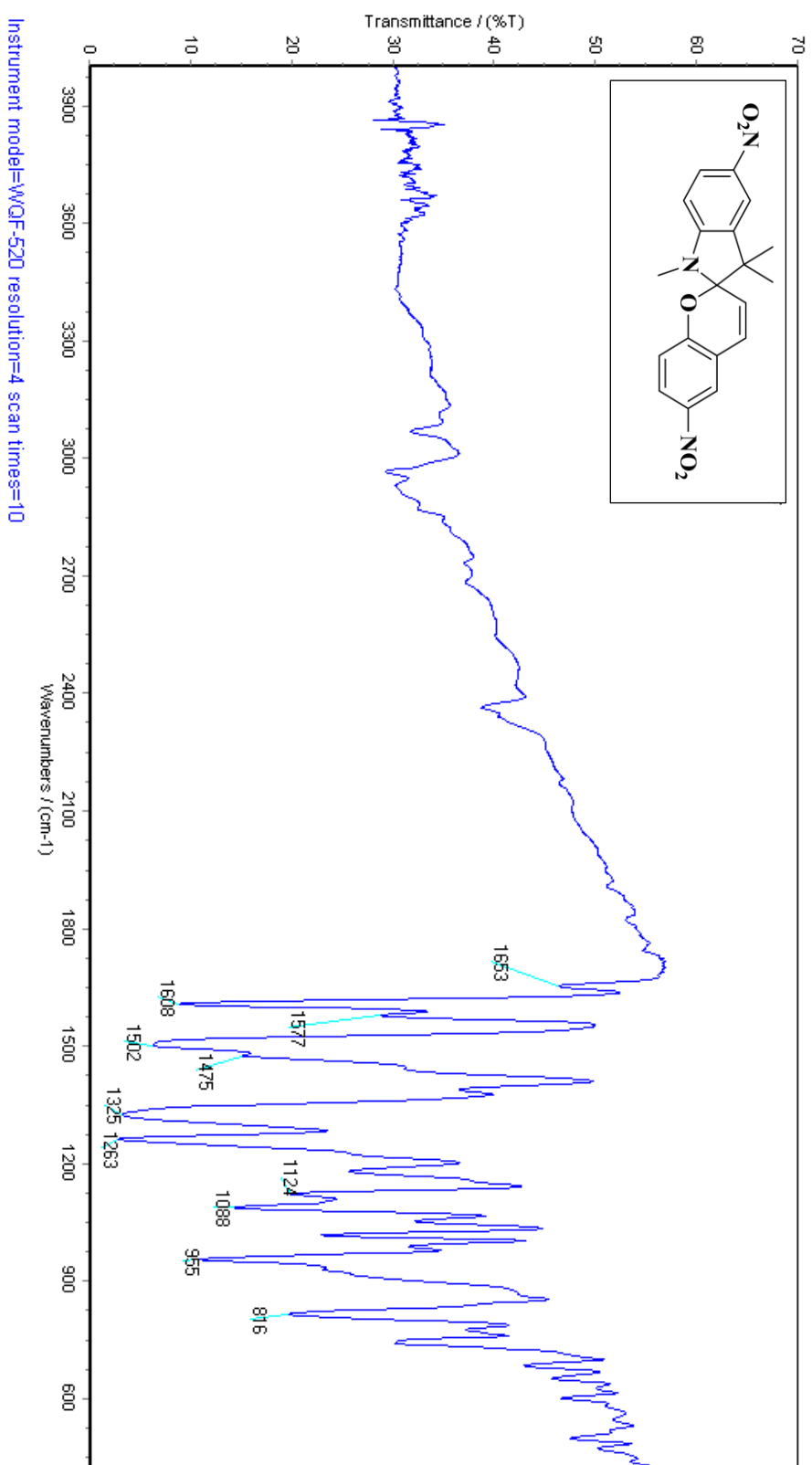
پیتوست ۵۵: طیف ¹H NMR ترکیب ۱',۳',۳'',۵'-دی نیترو اسپرو [کرومن-۲,۳-بندولین] (۹۶) در CDCl₃



پیوست ۶۵: بزرگ‌نمایی طیف ¹H NMR ترکیب ۳،۳،۱-تری‌متیل-۵،۵-دی‌نیترواسپیرو[۲،۲-ایندولین] (۹۶) در CDCl₃



پیوست ۵۷: طیف ¹³C-NMR ترکیب ۱',۳'-تری متیل-۶،۸-دی نیترو اسپیرو [۲،۲'-ایندولین] (۹۶) در CDCl₃

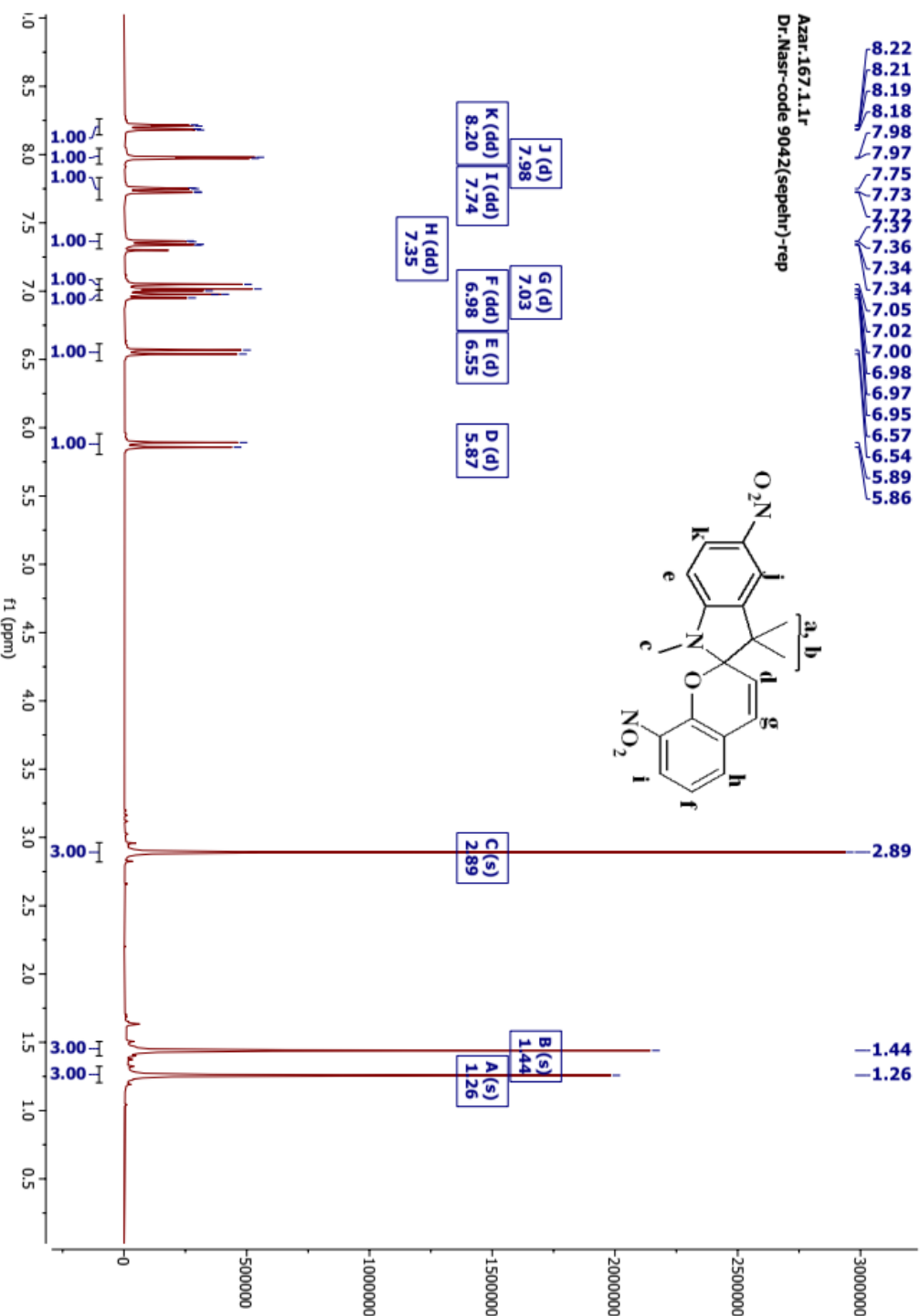
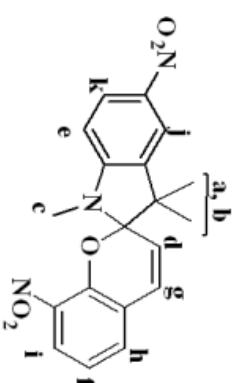


پیوست ۵۸: طیف FT-IR ترکیب ۳،۳'،۶-تری متیل-۶،۵'-دی نیترو واسپیرو [۲،۲'-بندولین] (۹۶)

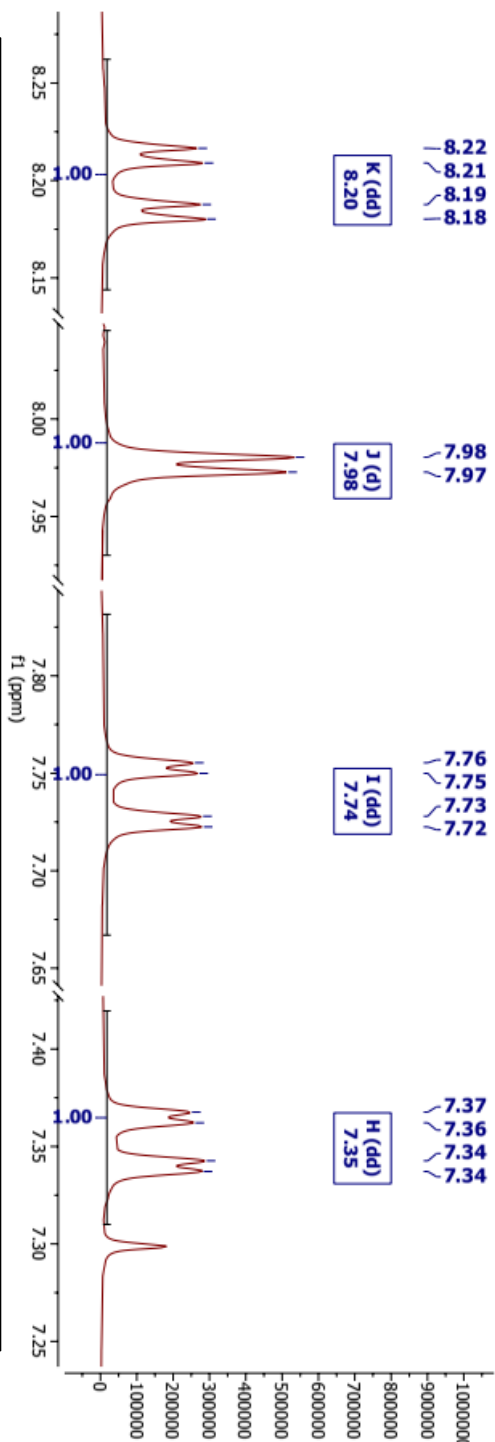
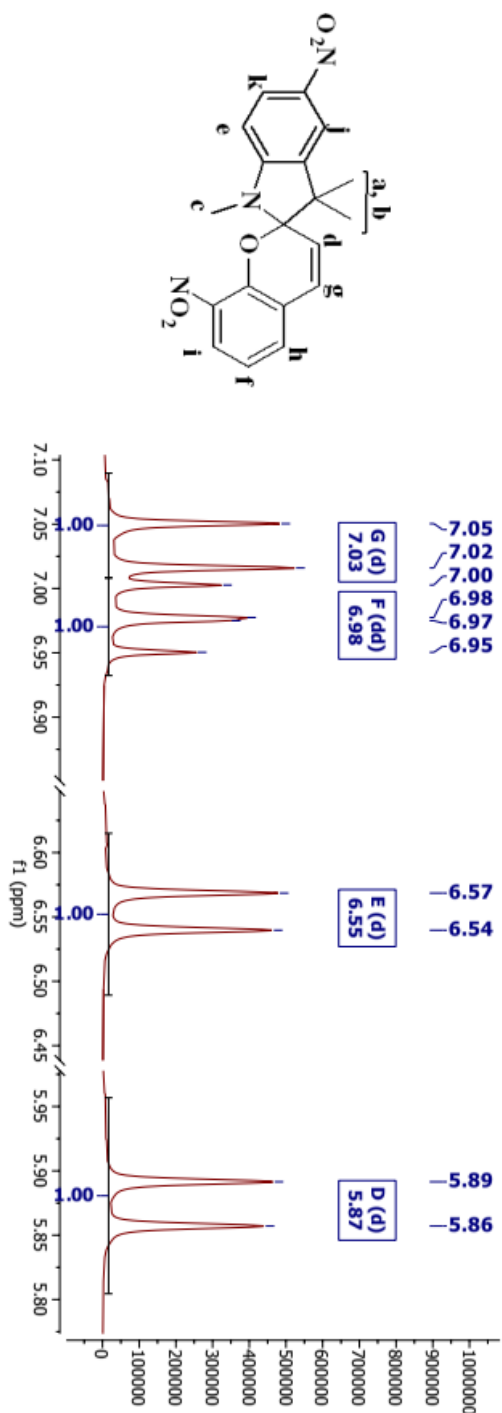
2002/12/1 5:12 9043.ASF

8.22
8.21
8.19
8.18
7.98
7.97
7.75
7.73
7.72
7.57
7.36
7.34
7.34
7.05
7.02
7.00
6.98
6.97
6.95
6.57
6.54
5.89
5.86

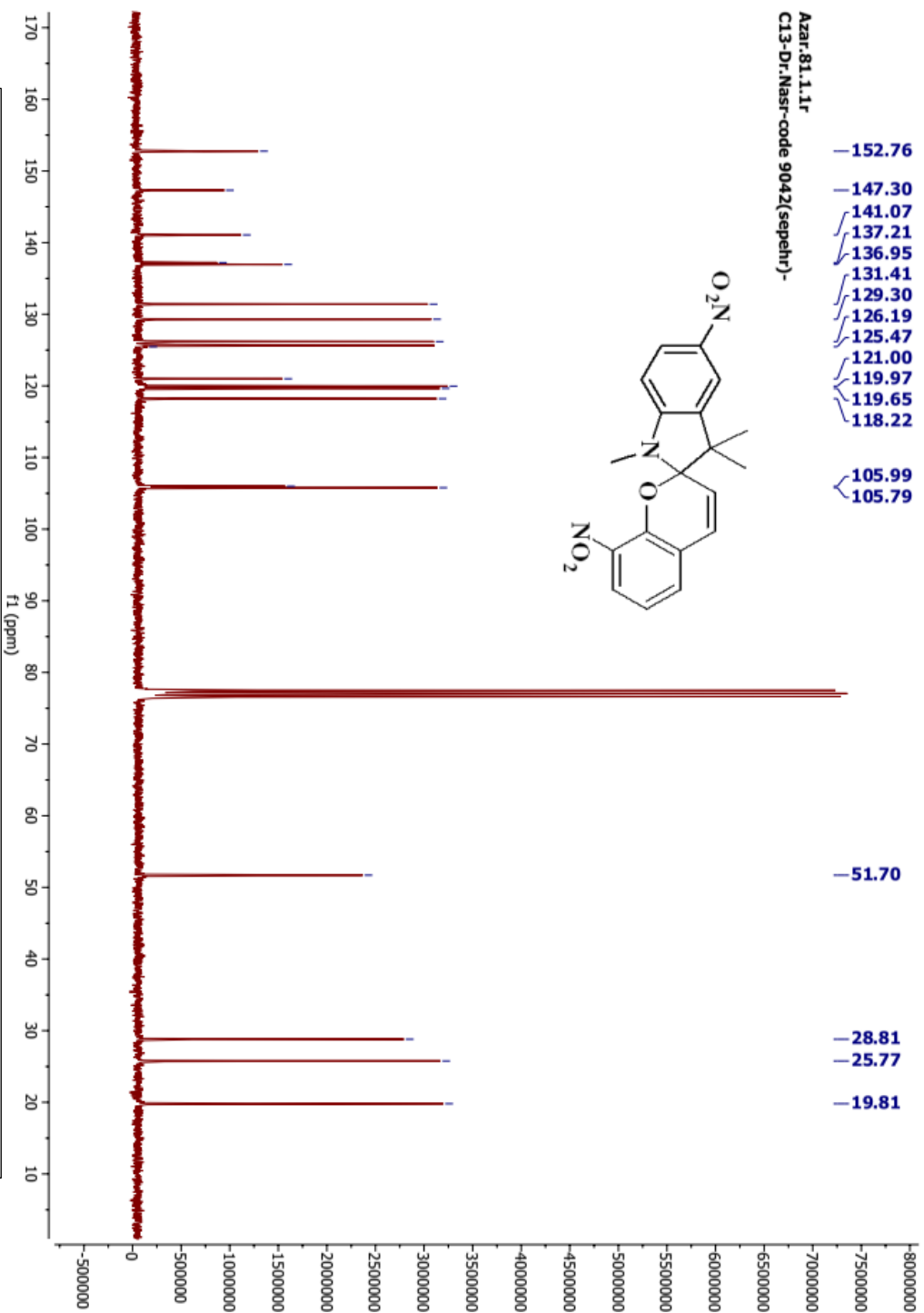
Azar.167.1.1r
Dr.Nasr-code 9042(sepehr)-rep

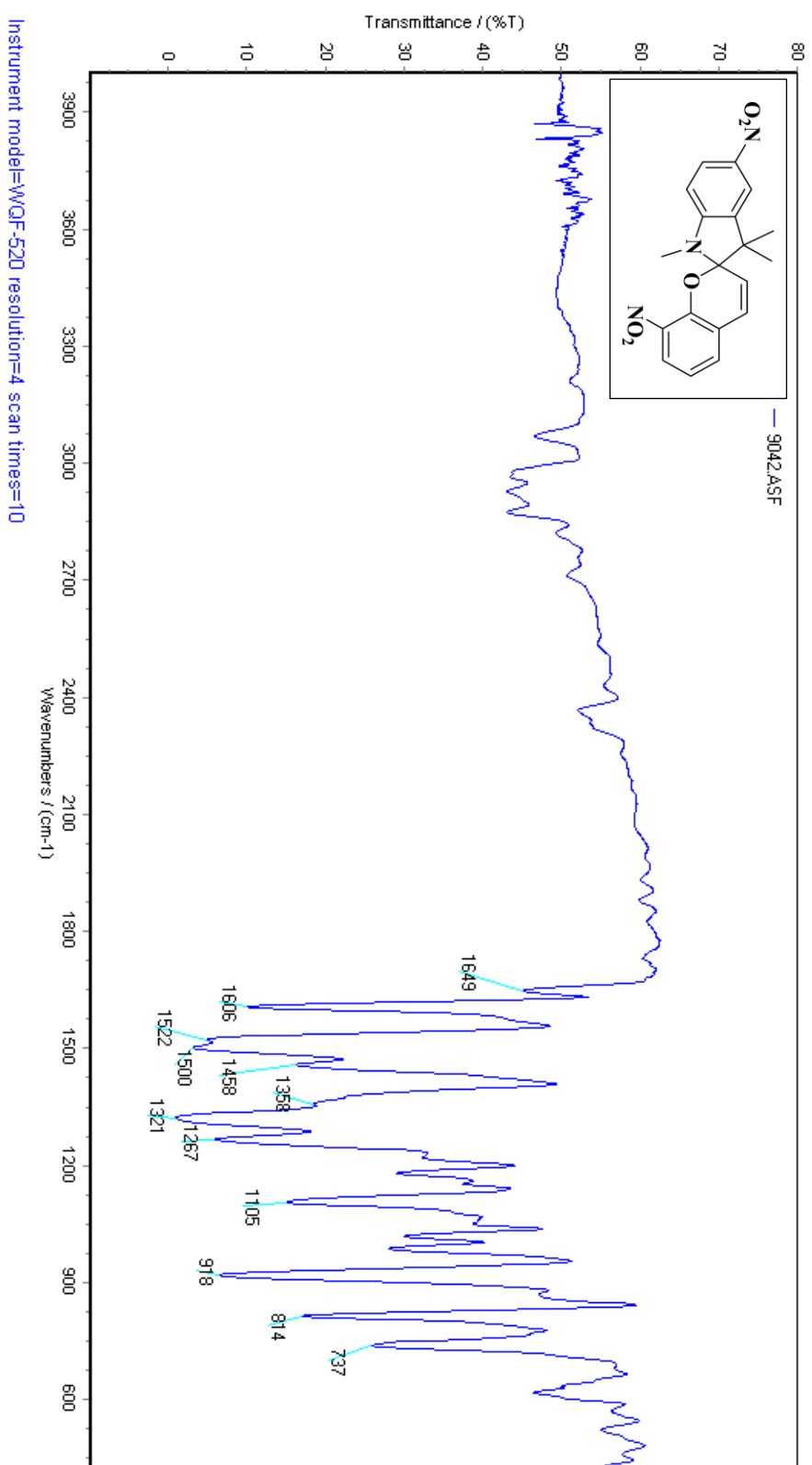


پیوست ۵۹: طیف ¹H NMR ترکیب ۳',۳',۱'-تری‌متیل-۸,۵'-دی‌نیترو اسپرو [۲,۲'-ایندولین] (۹۷) در CDCl₃



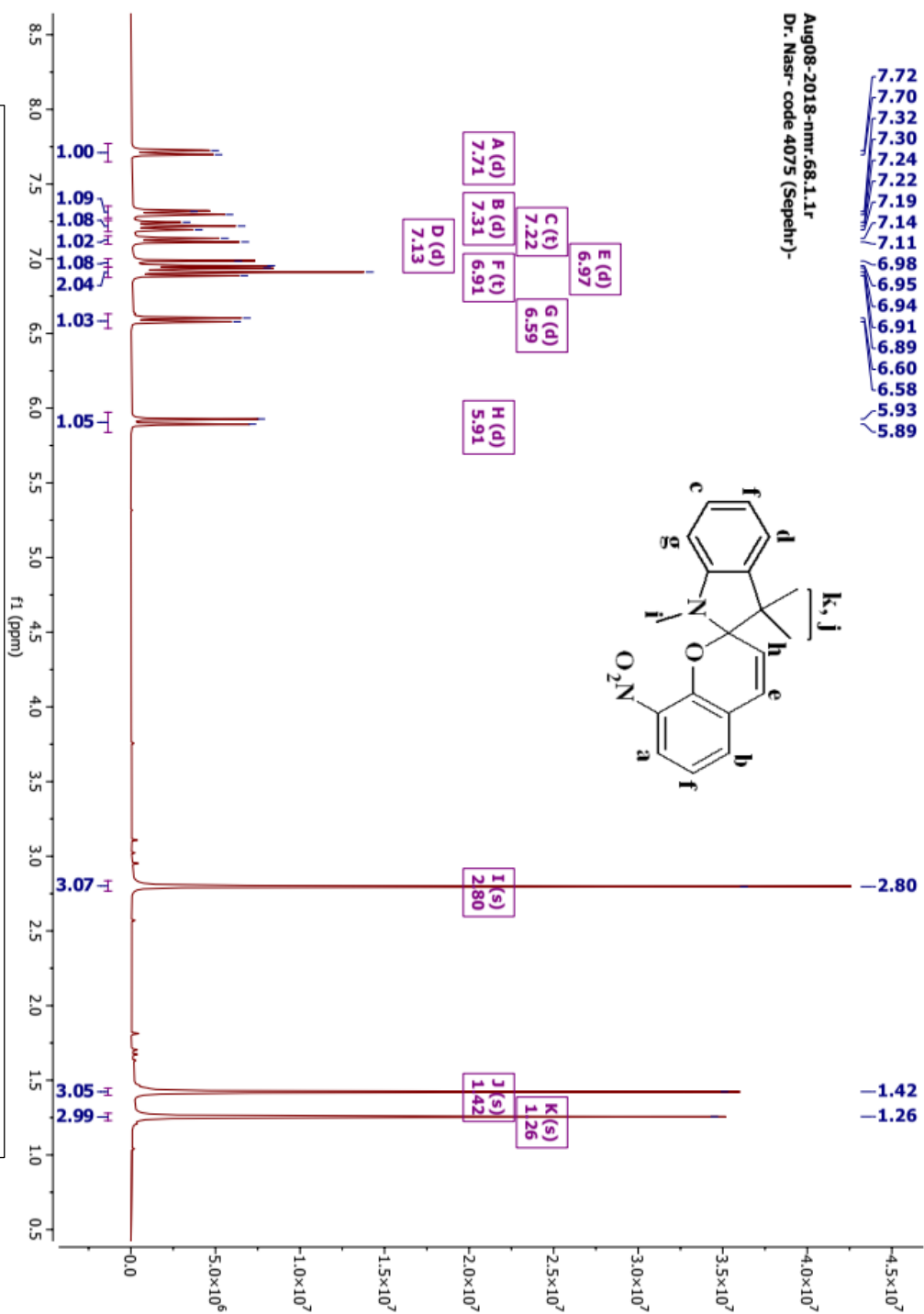
پیرست ۱۰: بزرگ‌نمایی طیف ¹H NMR ترکیب ۱۰-تری‌متیل-۸،۸'-دی‌نیترواستیر و [۷-ایندولین] در CDCl₃

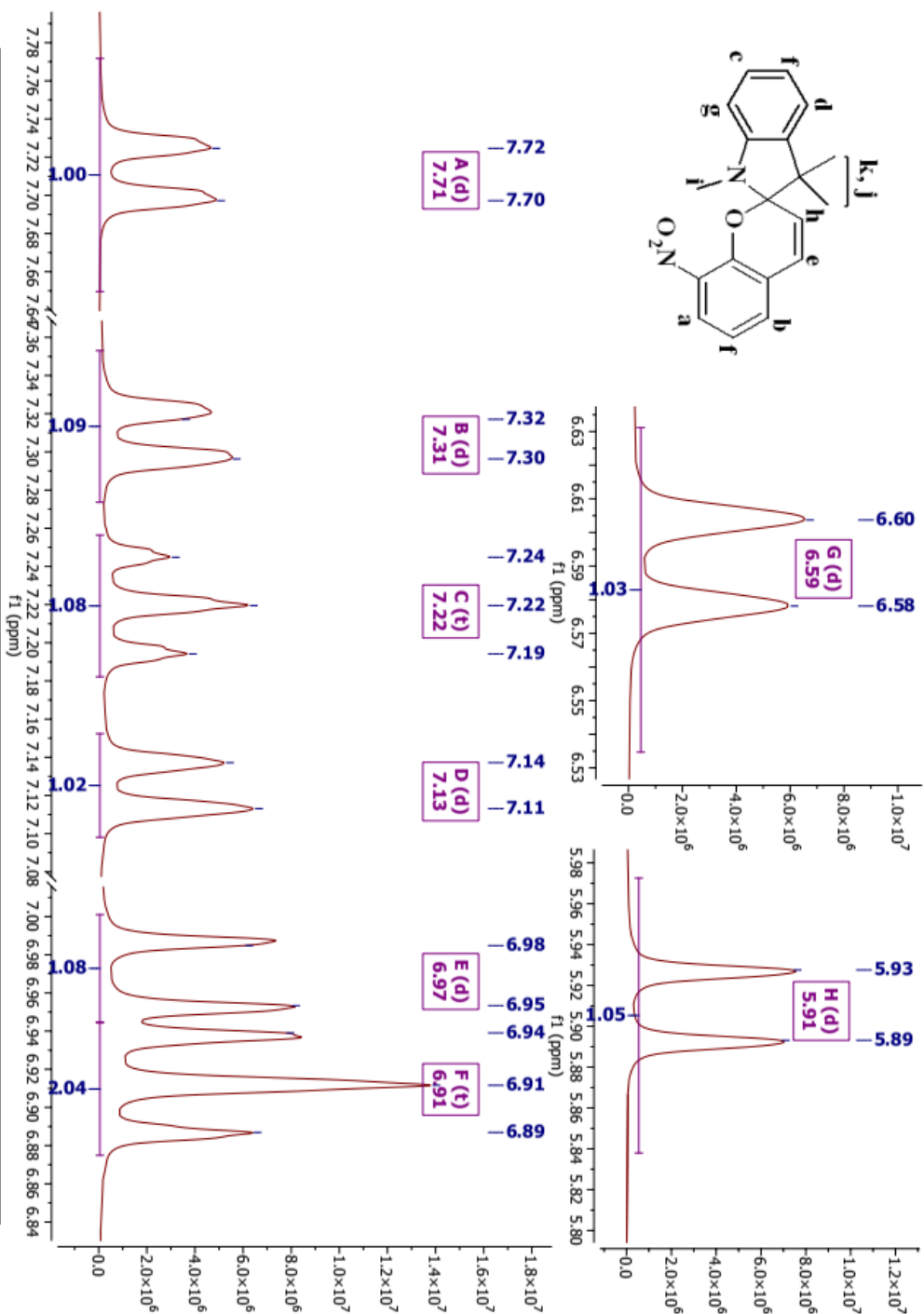
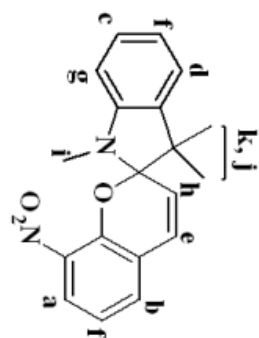




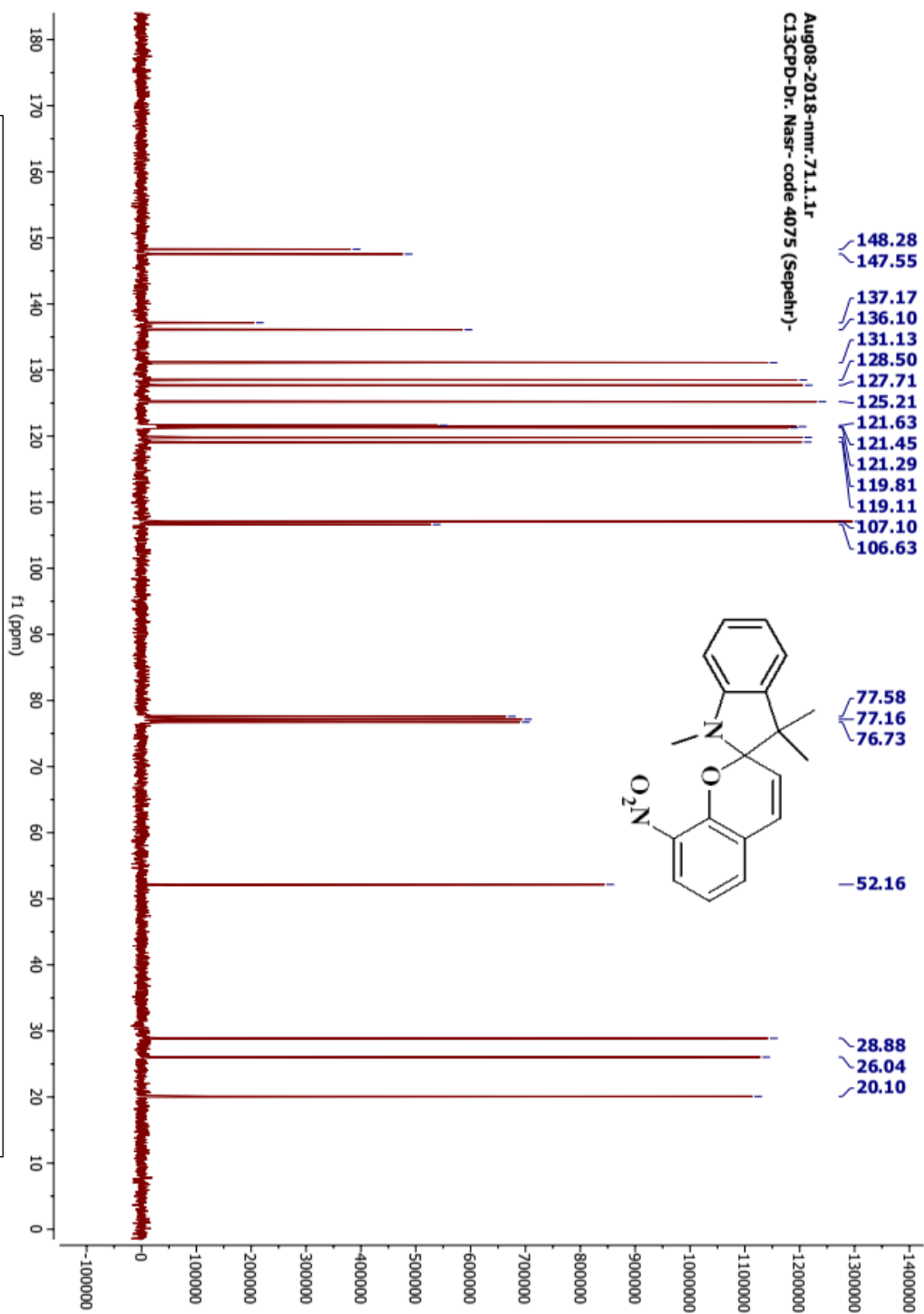
2002/12/1 5:50 9042.ASF

پیوست ۲: طیف FT-IR ترکیب ۳،۳،۱'-تری متیل-۸،۵'-دی نیترو اسپیرو [کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۹۷)

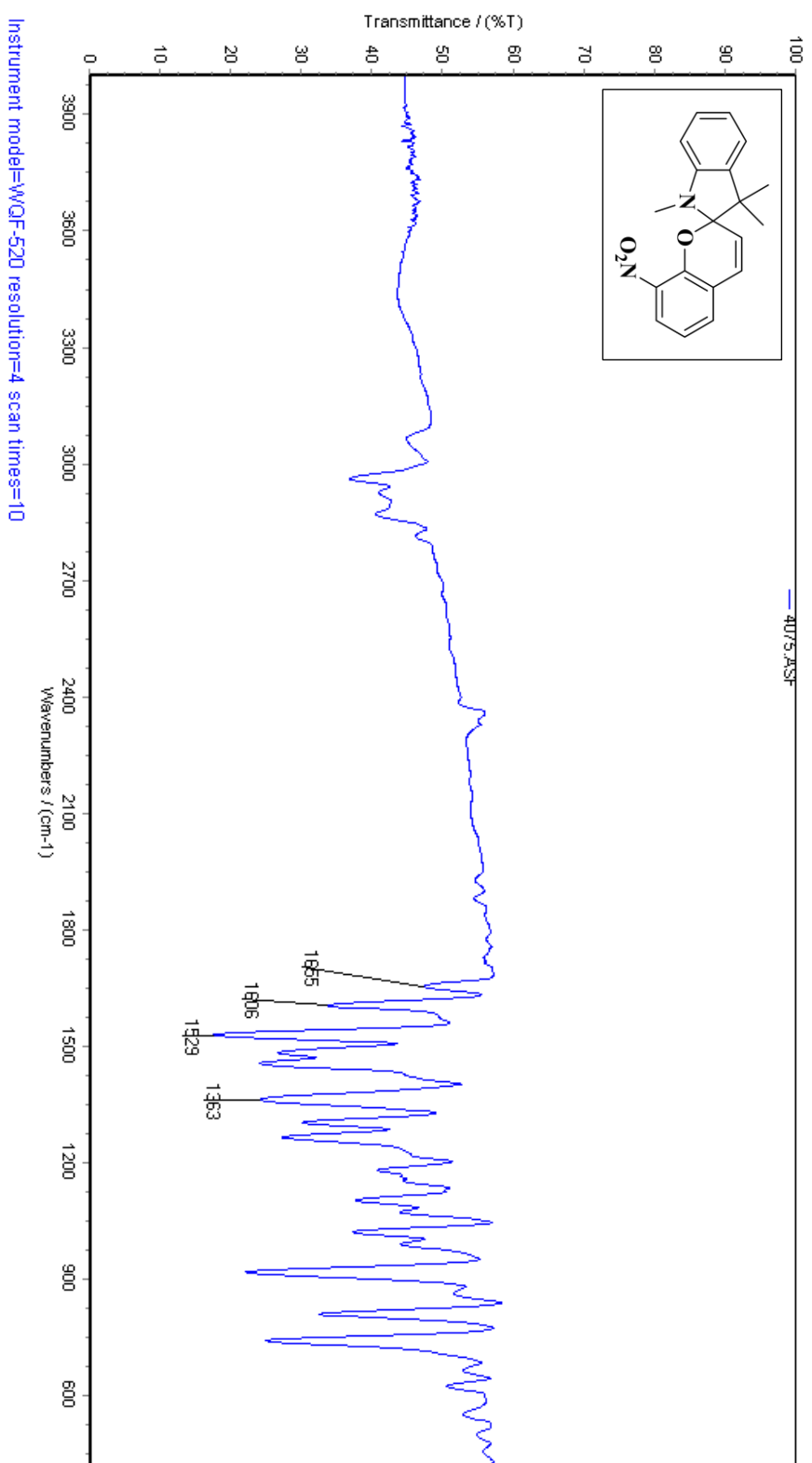




پیوست ۴: بزرگنمایی طیف ¹H NMR ترکیب ۳',۱'-تری متیل-۸-نیترو اسپیرو [اکرومن-۲',۲'-ایندولین] (۹۸) در CDCl₃

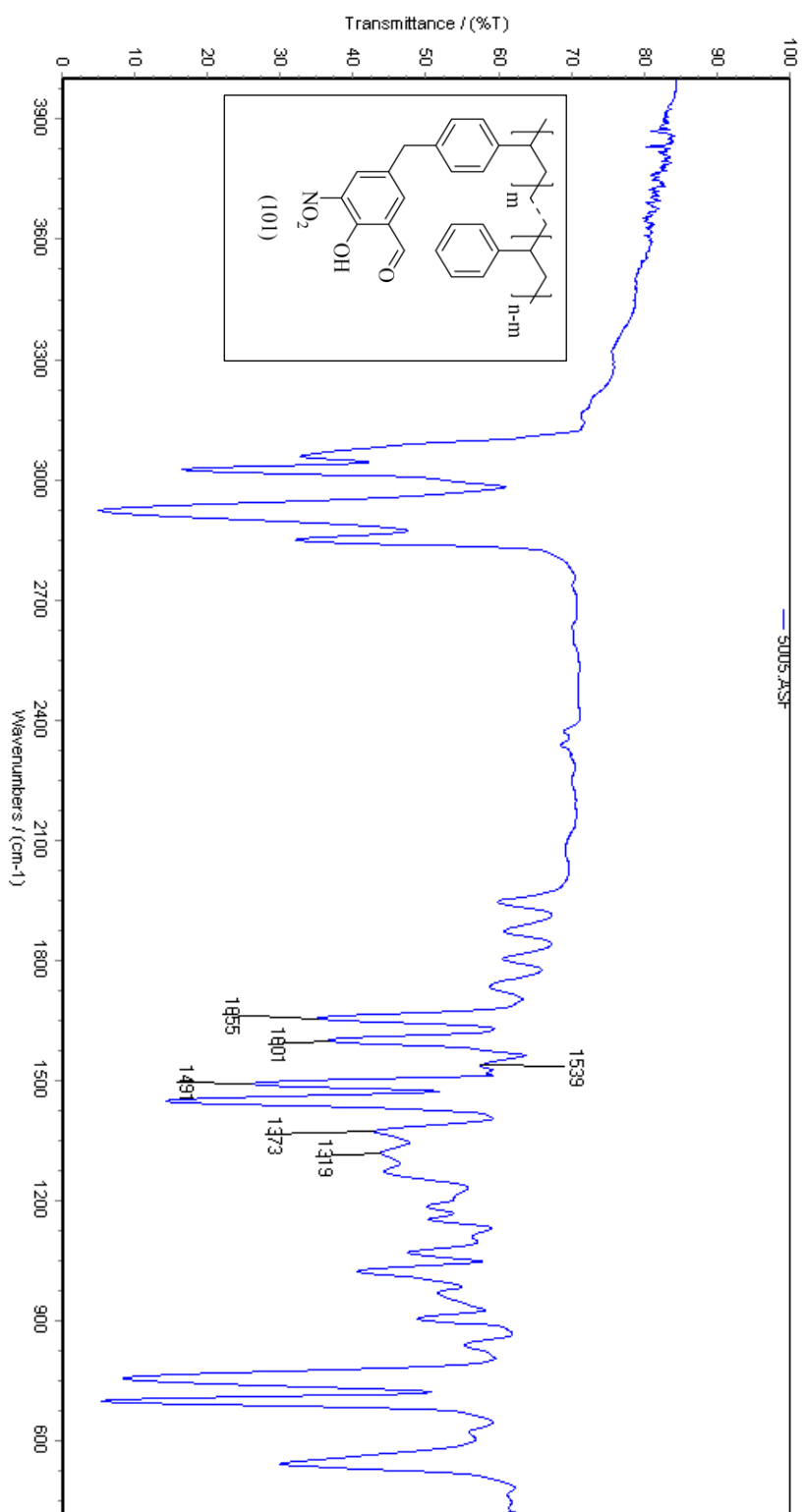


پیوست ۵: طیف ^{13}C -NMR ترکیب $1'$, $2'$, $3'$ -تری متیل-۸-نیترواسپیرو[کرومن-۲،۲'-ایندولین] (۹۸) در CDCl_3

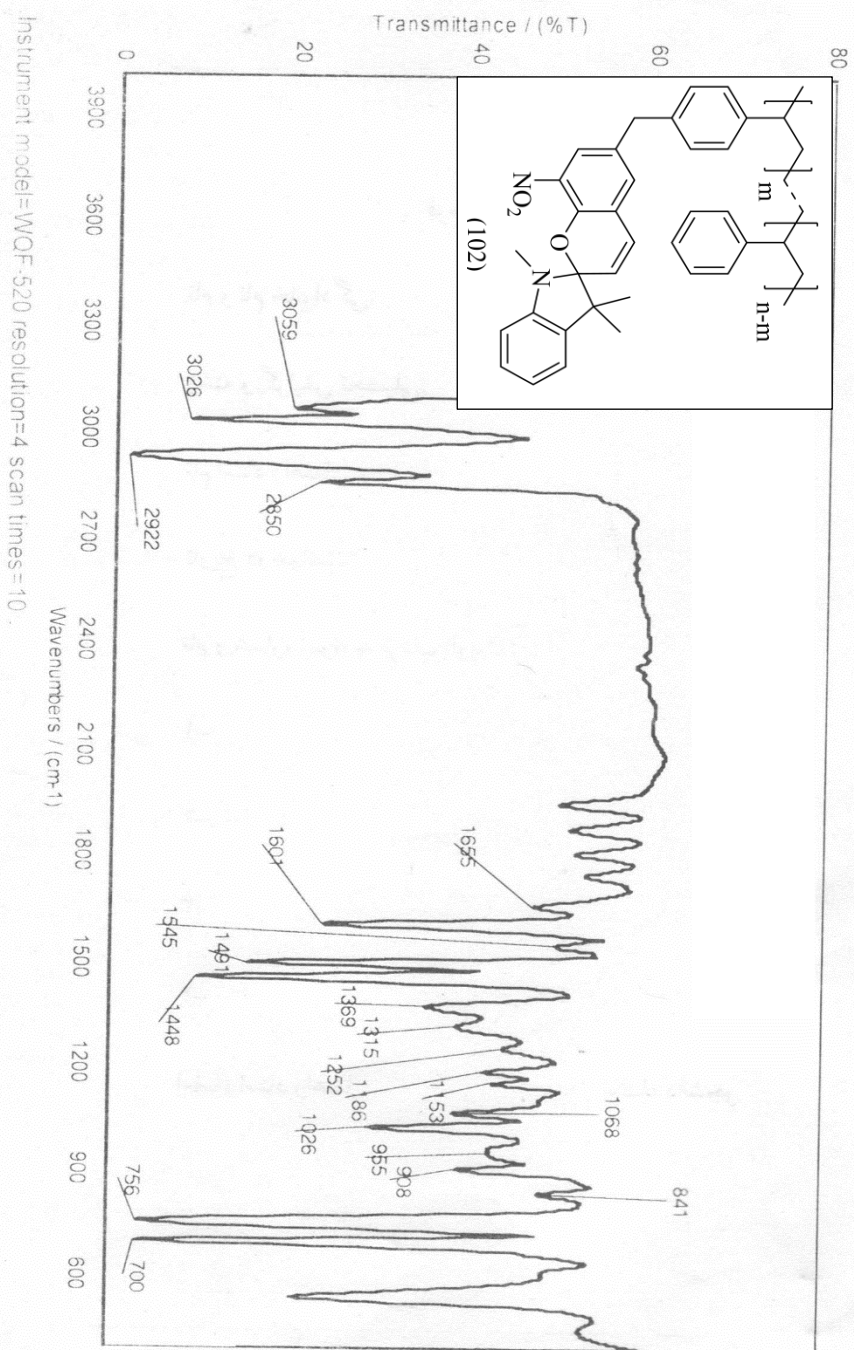


پیوست ۶۶: طیف FT-IR ترکیب ۳،۳،۱'-تری متیل-۸-نیترواسپیزو[۴،۲-ب]اندولین (۹۸)

2002/2/4 7:36 4075.ASF



پیوست ۶۷: طیف FT-IR پلی استیرن عامل دار شده با ۳-نیتروسالیسیل آلدهید (۱۰۱)



پوست ۸: طیف FT-IR ترکیب پلی استیرن دارای گروه عاملی ۳',۳',۸-تری متیل-۸-نیترواسیرو [کرومن-۳',۳'-ایندولین] (۱۰۲)

2002/1/2 1 33 S-1059 ASF

Abstract

In this thesis, we will introduce the research activities performed. In one of these activities, two *N*-alkyne-functionalized spiropyran derivatives, 1'-(propargyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[2*H*-1-benzopyran-2,2'-indoline] and 1'-(propargyl)-3',3'-dimethyl-8-nitrospiro[2*H*-1-benzopyran-2,2'-indoline] were synthesized. The regioselective linking of these alkyne-functionalized spiropyrans to the aryl and alkyl azide compounds was carried out in the presence of copper (I) iodide and sodium ascorbate. The photochromic responses of the products upon exposure to UV irradiation were investigated by UV-visible spectroscopy.

In the second research activity, some 1',3',3'-trimethylspiro[chromene-2,2'-indoline] derivatives containing the nitro and formyl groups are synthesized via the reaction of 1,3,3-trimethyl-2-methylene-5-nitroindoline with the corresponding salicylaldehyde derivatives. These compounds have different photochromic behaviors. The synthesized photochromic molecules are characterized by the FT-IR, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR spectroscopic techniques. In order to investigate the photochromic properties of these compounds, the UV–visible spectroscopic analyses of their methanolic solutions before and after exposure to a UV lamp (in the spectral range of 360–400 nm) are studied.

In the final research work, we present the synthesis of 1',3',3'-trimethyl-8-nitrospiro[chromene-2,2'-indoline] and its solvatochromism, photochromism in the solid-state, mixed, and in covalent bonding with polystyrene.

Keywords: Photochromism, Spiropyran, Salicylaldehyde, 2,3,3-trimethylindolenine, Click reaction.



**Shahrood University of
Technology**

Faculty of chemistry
Ph.D. Thesis in Organic Chemistry

**Synthesis of new derivatives and photochromic polymers
containing spiropyran chromophores**

By: Zeinalabedin Sepehr

Supervisor:
Dr. Hossein Nasr-Isfahani

Advisor:
Dr. Ali Reza Mahdavian

Date:
September, 2021

