



بررسی اثرات حلال پوشی بر دینامیک مولکولی و جذب و نشر نور مواد رنگزای فوتوکرومیک بر پایه آزواسپیروپیرانها

فرحناز نورمحمدیان^{۱*}، مهناز داودزاده غلامی^۲، علی آشتیانی عبدی^۲

۱- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- کارشناس ارشد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۳- دانشجوی دکترا، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۴- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۵/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۹/۲۰

چکیده

در ساختارهای فوتوکرومیک بر پایه اسپروپیرانها، اتصالات کربن اسپيرو باعث می شود که دو حلقه مجاور نسبت به هم عمود قرار بگیرند. در اثر تابش نور، فرم رنگی مروسایانین ایجاد شده که در حالت پایه خود دارای ساختار صفحه‌ای و تخت است. در نتیجه این تغییر ساختار، خواص فیزیکی و شیمیایی مولکول نیز دستخوش تغییرات عمده‌ای می شود. از آنجا که محیط انجام واکنش فوتوکرومیسم یکی از مهم ترین متغیرها است که تأثیر زیادی بر کیفیت و کمیت انجام واکنش های رفت و برگشت فوتوکرومیسم دارد، بنابراین در تحقیق حاضر، رفتار نوری و پایداری ساختارهای سه ماده فوتوکرومیک آزواسپیروپیرانی در حلال های مختلف بررسی شده و اثر ساختار بر برهم کنش با حلال ها گزارش شده است. در بررسی اثر حلال بر روی مواد رنگزا، دو مورد بیشینه جذب و قدرت رنگی مورد ارزیابی قرار گرفته است و فرآیندهای روشن و خاموش کردن نوری و گرمایی و آزمون حلال ها به منظور شناخت بهتر خواص مولکول مطالعه شده است.

واژه های کلیدی: مواد رنگزای فوتوکرومیک نوین، بیس اسپيروپیران، بیس آزو، اثرات حلال پوشی، جذب و نشر نور، مولکول غیرمقارن.

Investigation on Solvatochromic Effects on Molecular Dynamics, and Light Absorption and Emission of Novel Azospiropyran Photochromic Dyes

F. Nourmohammadian^{*1,2}, M. Davoudzadeh Gholami¹, A. Ashtiani Abdi¹

¹ Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 654-16765, Tehran, Iran

² Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box:16765-654, Tehran, Iran

Received: 16-02-2015

Accepted: 09-08-2015

Available online: 11-12-2015

Abstract

In photochromic structures based on spiropyrans, two rings of spiro moiety are perpendicular. Merocyanine form with linear and conjugated structure produces by exposure to UV irradiation. Physicochemical properties of the molecule changes owing to this isomerization, and molecule switches between colored and colorless forms. Since, chemical properties of medium is highly effective on photochromic properties and reversibility, in this study, stability and photoresponses of three azospiropyran based photochromic molecule in different organic media were studied. Also, maximum absorption and molar absorption coefficient of these photochromic dyes in different solvents were evaluated. Solvatochromic effects were studied in switching ON/OFF of the molecules. *J. Color Sci. Tech.* 9(2015), 259-271©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Spiropyran, Bis-Azo, Photochromic, Asymmetric molecule, Solvatochromism.

۱- مقدمه

فوتوکرومیک قابل تنظیم هستند [۴، ۵]، سوئیچ‌های نوری مولکولی [۶]، سیستم‌های آنزیمی قابل سوئیچ کردن به طریق فوتوشیمیایی [۷]، دستگاه‌های برپایه نور غیرخطی [۸]، غشا و رها سازهای مولکولی [۹]، عکس‌برداری از غشاهای سرطانی به روش دوفوتونی [۱۰، ۱۱]، دارورسانی نوری [۱۲، ۱۳]، حافظه سه بعدی، آشکارسازها و تجهیزات حساس به فرابنفش [۱۴، ۱۵]، فیلترها و لنزهای فوتوکرومیک [۱۶] و گیرنده‌های مصنوعی چند منظوره پلیمرهای زیستی، الکترونیک زیستی^۳ [۱۷، ۱۸] و تجهیزات الکترواپتیک مثل بلور مایع [۱۹، ۲۰] اشاره کرد.

اسپیروپیران‌ها به عنوان یکی از ساختارهای فوتوکرومیک، به طور گسترده‌تری مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۱، ۱۶]. اسپروپیران‌های فوتوکرومیک جامد یا محلول (در اتانل، تولوئن، اتر، کتن‌ها، استرها، و غیره) بدون رنگ یا کم‌رنگ هستند و تحت تابش نور UV رنگی می‌شوند (شمای ۱). رنگ محلول‌ها با گرما کم کم از بین می‌رود و به حالت اول باز می‌گردد. در بسیاری از موارد، می‌توان آن‌ها را توسط نور مرئی نیز بدون رنگ^۴ کرد. برخی از اسپروپیران‌ها دارای فوتوکرومیسم منفی هستند یعنی در تاریکی رنگی شده و در نور UV رنگ آنها از بین می‌رود و برخی دیگر از اسپروپیران‌ها، ترموکرومیک نیز هستند و طیف آنها در فرم رنگی حاصل از گرما شبیه همان طیفی است که به صورت فوتوشیمیایی تولید می‌شود.

از آنجا که اتصالات اسپرو باعث می‌شود که دو حلقه مجاور نسبت به هم عمود قرار بگیرند (شمای ۱ الف)، پس جفت شدن الکترونی^۵ بین این دو قسمت در فرم اسپروپیران کم خواهد بود. اما از طرف دیگر، مروسیانین در حالت پایه خود دارای ساختار صفحه‌ای^۶ و تخت است (شمای ۱ ب). در نتیجه این تغییر بزرگ در حالت هندسی مولکول، خواص شیمیایی مولکول نیز دستخوش تغییرات عمده‌ای می‌شود. اصلی‌ترین تغییر، اندازه‌ی سیستم آروماتیک است که از محدوده داخل حلقه‌ها فراتر رفته و در فاصله‌ی بین اکسیژن و نیتروژن از نیمه مجاور گسترده می‌شود. تغییر دیگر، ایجاد یک حلقه یون-دوقطبی بین اکسیژن و نیتروژن است که در نتیجه، یک ممان دوقطبی در حالت مروسیانین ایجاد می‌کند (شمای ۱ ب) و این در حالی است که فرم بسته اسپرو عملاً دارای خواص غیرقطبی است.

افزایش تجربه عملی و تئوری شیمیدانان در مورد اسپروپیران‌ها از یک طرف و نیازهای فنی به اسپروپیران‌هایی با کارایی بیشتر از طرف دیگر باعث شد تا محققین به سمت سنتز ساختارهایی با بیش از یک هسته رنگ‌زا روی بیاورند. انتظارات فنی بیشتر از این مولکول‌ها به معنی داشتن پایداری بیشتر فرم رنگی و شیفیت باتوکرومیک بیشتر بین حالت رنگی و بدون رنگ است.

تغییر بازگشت‌پذیر رنگ که توسط تهییج نور انجام شود را فوتوکرومیسم گویند. این واژه از آنجا که یادآور عینک‌های فوتوکرومیک است، تا حدی آشناست. عینک‌هایی که در مقابل نور خورشید تیره شده و در محیط‌هایی با منبع نوری مصنوعی مجدداً شفافیت خود را به دست می‌آورند. کرومیسم پیشوندی است به معنای "تغییرات بازگشت‌پذیر رنگ" که البته به تغییرات بازگشت‌پذیر سایر خواص فیزیکی نیز می‌تواند تعمیم یابد. آنچه در ابتدا و پیش از واژه کرومیسم می‌آید، نشان‌دهنده عاملی است که باعث ایجاد این تغییر شده است. فوتوکرومیسم، به معنی تغییر رنگ بازگشت‌پذیری (کرومیسمی) است که توسط نور ایجاد شود [۱].

"ترکیبات فوتوکرومیک" به گونه‌های شیمیایی گفته می‌شود که دارای خواص "فوتوکرومیک" هستند. این واقعیت که برخی گونه‌های شیمیایی می‌توانند یک واکنش بازگشت‌پذیر فوتوشیمیایی انجام دهند، گذشته از صرف تغییرات رنگی و نوری، باعث یک سری از تغییرات فیزیکی نیز هستند. همین نکته است که موجب ایجاد کارایی مواد فوتوکرومیک در حافظه و کلیدهای نوری، جریان‌های متغیر الکتریکی، عبور یون از میان غشاها، رها سازی دارو و غیره می‌باشد.

کاربرد مواد فوتوکرومیک را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد. اول، کاربردهایی که در مورد صرفاً تغییرات رنگی مولکول تعریف می‌شود. تغییر رنگی که در اثر ساختار مولکولی و الکترونی حالت‌های ماده ایجاد شده و بر روی طیف‌های جذبی و نشری آن تأثیر می‌گذارد. بنابراین، طیف‌سنجی جذبی و نشری و همچنین درک چشمی، از روش‌های سنسج آن می‌باشد [۲]. از این کاربردها می‌توان به تجهیزات نوری مثل فیلتر دوربین عکاسی و لنزهای چشمی فوتوکرومیک، سیستم‌های شناسایی مانند جوهرهای چاپ امنیتی، ذخیره‌سازی اطلاعات به روش نوری (خواندن داده‌ها به کمک تغییرات جذب یا نشر) [۳] و سایر کاربردهای آرایشی، تزئینی و ابداع وسایل خلاقانه مثل اسباب‌بازی و لباس و غیره اشاره کرد.

اما، کاربردهای بسیار نوینی بر اساس تغییرات خواص فیزیکی و شیمیایی مواد فوتوکرومیک در کنار بهره‌گیری از ویژگی تغییر رنگ آشکار این مواد طی واکنش فوتوکرومیک نیز تعریف می‌شود. حالت‌های رنگی و بدون رنگ این ماده در خواصی مثل قطبیت، هدایت الکتریکی، ضریب شکست، ممان دوقطبی، ثابت دی الکتریک، امکان تشکیل اتصال با یون‌های فلزی^۱، حلالیت و گرانیروی دارای اختلاف هستند. به عنوان چند مثال شاخص از چنین کاربردهایی می‌توان به مواردی از قبیل دستگاه‌های الکترونیکی-نوری^۲ مانند نیمه‌هادی‌هایی که به کمک مواد

3- Bio-electronics

4- Bleached

5- Electronic coupling

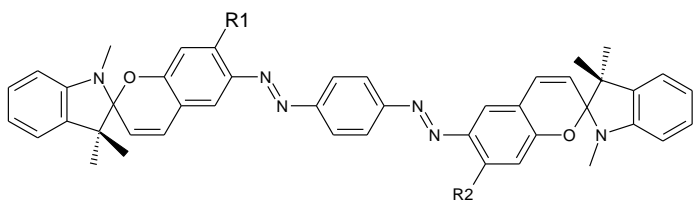
6- In-plane structure

1- Chelate formation

2- Optoelectronic systems

۲- بخش تجربی

ماده رنگزای اسپروپیران ۱ و بیس آزو اسپروپیران های ۲ و ۳ (شمای ۲) مطابق مقاله‌ای که اخیراً توسط نویسندگان به چاپ رسیده است سنتز شد [۲۲]. تمامی مواد شیمیایی مصرفی در این پژوهش از نوع آزمایشگاهی و از شرکت مرک تهیه شده است.



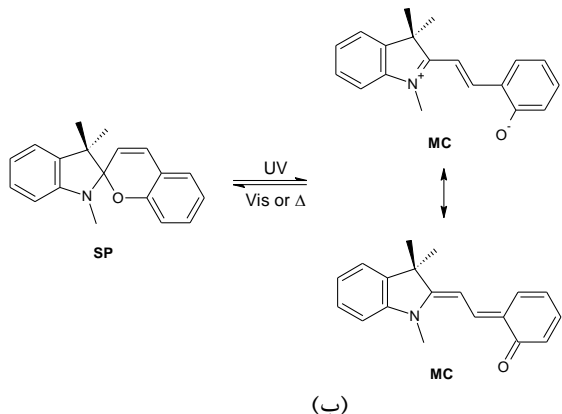
- 1; diH: R1=R2=H
 2; diNEt₂: R1=R2=Et₂N-
 3; HNEt₂: R1=H; R2=Et₂N-

شمای ۲: ساختارهای مواد رنگزای بیس آزو اسپروپیران های ۱-۳.

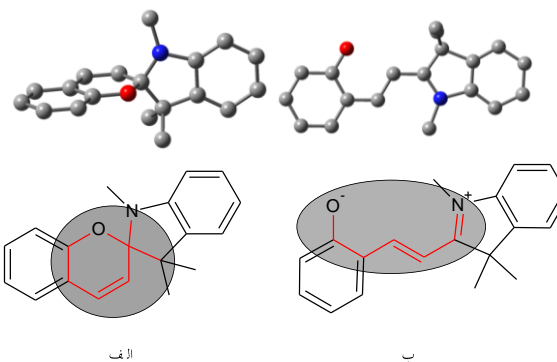
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی رفتار نوری

همان‌طور که گفته شد، پیوند کربن-اکسیژن در اسپروپیران (مشتقات ۲H-پیران که اتم کربن اشباع آن، هم‌زمان عضوی از دو حلقه باشد) شکننده است و بعد از شکستن پیوند، یک ساختار مروسیانین تشکیل می‌شود. در شکل ۱-الف طیف رفت و برگشت مروسیانین، دو فرم یونی و کوئینونی می‌توان در نظر گرفت که بسته به نوع حلال و قطبیت محیط، هریک از این دو حالت ممکن است نسبت به دیگری مطلوب‌تر باشد (شکل ۱-ب) [۲۳].



(ب)

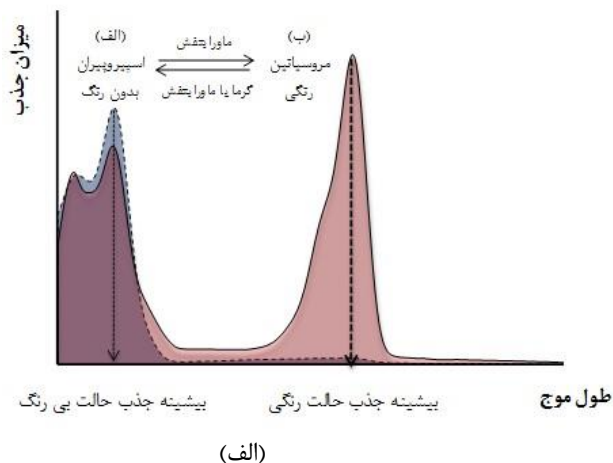


الف

ب

شمای ۱: (بالا) شکل فضایی یک مولکول اسپروپیران در حالت بسته و باز، (پایین الف) اتم کربن اسپرو و حلقه‌ی پیران، (پایین ب) طول رزونانس و حالت دوقطبی مروسیانین.

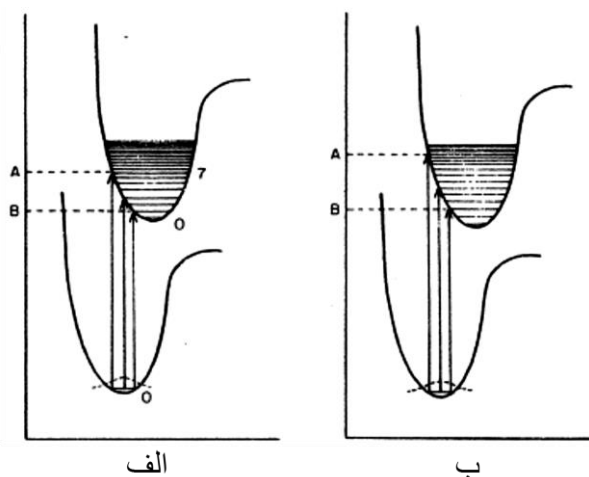
با این ایده، طبق تئوری کانجوگیت کروموفورها، می‌توان بهبود در خصوصیات طیفی را انتظار داشت. در سال‌های اخیر یک سری از بیس اسپروپیران‌ها و ترکیباتی شامل بیش از یک مرکز اسپرو سنتز شده است. اگرچه هنوز در این تحقیقات تحلیل جدی از خواص و ویژگی‌های چنین مولکول‌هایی انجام نشده است [۱۶]. خانواده مواد رنگزای آزو با بهره‌گیری از خاصیت رزونانس پیوندهای دوگانه قادر است تا قدرت جذب را به شدت بالا ببرد. قراردادن آگرو کروم‌های متفاوت و در مکان صحیح نیز باعث ایجاد طیف رنگی وسیع و تولید رنگ‌های درخشان شده که تعدادی از آن‌ها در صنعت نیز بدون رقیب هستند. در این راستا اخیراً در گزارشی سنتز خانواده جدیدی از آزواسپیروپیران‌ها را گزارش کرده‌ایم [۲۲]. از آنجا که محیط انجام واکنش فوتوکرومیسم یکی از مهم‌ترین متغیرها است که تأثیر زیادی بر کیفیت و کمیت انجام واکنش‌های رفت و برگشت فوتوکرومیسم دارد، بنابراین هدف در تحقیق حاضر، بررسی رفتار نوری و پایداری ساختارهای مختلف اسپروپیرانی و آزواسپیروپیرانی نوین در حلال‌های مختلف بوده و اثر ساختار بر برهم‌کنش با حلال‌ها گزارش می‌گردد.



(الف)

شکل ۱: شمای طیف جذبی حالت‌های رنگی و غیررنگی ماده فوتوکرومیک ۱ (الف) و دو حالت یونی و کوئینونی مروسیانین در حلال‌های مختلف که قابل تبدیل به یکدیگرند (ب).

با مقایسه نتایج حاصل بر این مولکول‌ها و مولکول‌های بدون گروه آزو و منو آزوی مشابه [۲۲] می‌توان دریافت که افزایش طول کانجوگه شدن در فرم رنگی افزایش طول کانجوگیت و همچنین اضافه شدن زوج الکترون‌های هترا اتم‌های نیتروژن و اکسیژن به ساختار کانجوگیت با عملکردی مشابه، با صلب کردن شکل فضایی مولکول و ممانعت مولکول از ایجاد تغییرات عمده در تعادل مابین حالت پایه و تهییج یافته و همچنین ایجاد فرم مشابه دهنده-گیرنده در مولکول ۳ توانسته علاوه بر افزایش قدرت رنگی، نوار جذبی باریک تر و درخشندگی بیشتری ایجاد کند. از طرف دیگر استخلاف آمین در ساختار مولکولی ۳، نسبت به ساختار مولکولی ۱ منجر به جابجایی در شانه سمت چپ جذب مرئی به زیر پیک اصلی شده که این نیز باعث شده تا نوار جذبی متقارن و باریک ایجاد شود.



شکل ۳: قرارگیری نسبی ترازهای الکترونی در حالت‌های پایه و برانگیخته برطبق منحنی مورس که: (الف) یک طیف جذبی باریک و (ب) نوار جذبی پهن تر ایجاد می‌گردد. پهنای باند با AB نشان داده شده است [۲۴].

جدول ۱: خواص نوری UV-Vis برای مواد ۱-۳.

نام ماده	λ_{\max}^i (nm)	$\epsilon_{\text{pss}}^{\text{ii}}$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\Delta\lambda_{1/2}^{\text{iii}}$ (nm)
۳	۵۵۵	9.7×10^4	۴۹
۲	۵۵۵	2.7×10^4	۵۴
۱	۵۵۰	2.3×10^4	۶۰

i طول موج بیشینه نوار جذبی؛ ii قدرت رنگی در تعادل نوری؛ iii عرض نوار جذبی در نصف ارتفاع.

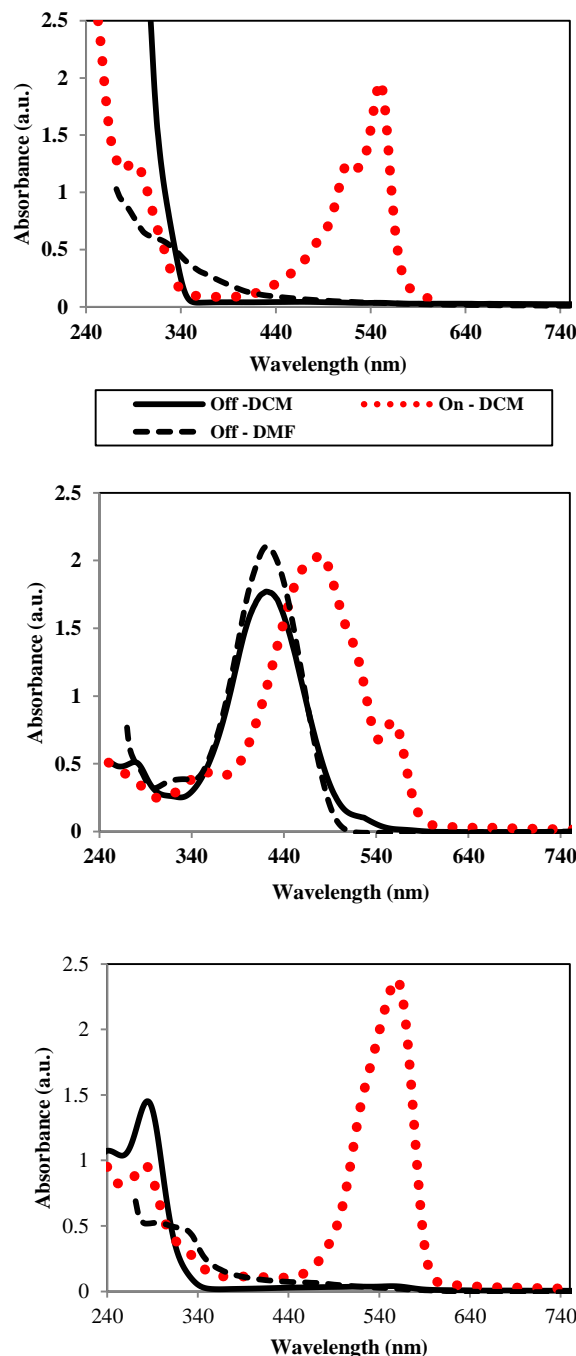
در شکل ۲ نمونه‌های ۱-۳، قبل و بعد از تابش نور فرابنفش ارائه شده است. همچنین در این عکس تفاوت رنگ نمونه‌ها قابل مشاهده است. اولین مشخصه‌هایی که از آزمون UV-Vis در مورد مواد رنگی به طور عام حاصل می‌شود، طول موج بیشینه جذب (λ_{\max})، ضریب جذب مولی (ϵ_{\max}) و عرض نوار جذبی در نصف ارتفاع ($\Delta\lambda_{1/2}$) مربوط به نوار مرئی است. طول موج بیشینه جذب نوار مرئی، فام مواد رنگزا را مشخص می‌کند. ضریب جذب مولی، میزان قدرت رنگی ماده رنگزا را تعیین می‌کند و عرض نوار جذبی در نصف ارتفاع، میزان درخشندگی یک ماده رنگزا را نشان می‌دهد. نتایج این بررسی‌ها در جدول ۱ آمده است. بنا به شرایط انجام آزمون، مقداری که به عنوان ϵ_{pss} در اینجا گزارش شده است، با بیشترین مقدار ϵ آن‌ها متفاوت است. در بررسی میزان رنگ‌دهی مولکول‌های سنتز شده در این تحقیق، غلظت معادل 5×10^{-4} مول بر لیتر از تمام نمونه‌ها تهیه شد. مبنای پهنای باند در طیف جذبی ماده رنگزا بر اساس منحنی مورس توضیح داده شده است. نحوه قرارگیری منحنی‌های مورس برای باندهای جذبی پهن و باریک در شکل ۳ نشان داده است. پهنای باند در طیف جذبی و یا نشری یک مولکول آلی بسیار تحت تاثیر ساختار و عوامل محیطی آن است [۲۲، ۲۴].



شکل ۲: عکس‌هایی از مواد فوتوکرومیک ۱ تا ۳ قبل و بعد از تابش نور فرابنفش (رنگزای ۳ با غلظت 10^{-5} و رنگزاهای ۱ و ۲ با غلظت 5×10^{-5} مول بر لیتر).

۲-۲- واکنش برگشت گرمایی

چنانکه در تعریف کرومیسم نیز ذکر شده است، برگشت‌پذیر بودن رنگ از شروط لازم فوتوکرومیک بودن است. این بازگشت بنا به ساختار مولکولی و شرایط محیط، می‌تواند گرمایی (یا خودبخودی^۱ در تاریکی) یا به کمک نور مرئی باشد. نتیجه آزمایش بازگشت گرمایی، در شکل ۴ مشاهده می‌شود.



شکل ۴: روشن شدن نوری با تابش فرابنفش و خاموش شدن گرمایی در دمای ۱۲۰-۱۱۰ درجه سانتی‌گراد طی ۳ دقیقه.

در مورد این مواد، دمای بی‌رنگ شدن در محدوده ۱۱۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در زمان ۳ دقیقه تعیین شد. تشکیل دوباره شکل مروسیانین، از ظهور پیک مرئی در اثر تابش فرابنفش و سپس حذف آن در اثر گرما مشخص است.

۳-۳- خواص فلورسانس

ساختار مولکولی مولکول‌های آلی بر نشر فلورسانس آنها از عوامل مختلفی تاثیرپذیر است که از آن جمله می‌توان به افزایش طول ساختار الکترونی π (کانجوگیت) اشاره نمود. به طور کلی افزایش تعداد پیوندهای π مزدوج منجر به جا به جایی طیف جذبی و نشری به طول موج‌های بلندتر می‌شود. همچنین، اثر آروماتیک‌های استخلاف شده که به نام اثر آگزوکروم نیز شناخته شده‌اند، بر خواص فلورسانتی شناخته شده است. مکان و نوع آگزوکروم‌ها، هر دو، بر خواص جذبی و نشری فلوروفور (کروموفور فلورسانس) موثر هستند. اگرچه اثر استخلاف بر خواص نشر فلورسانس بسیار پیچیده است و به سادگی نمی‌توان آن را برای همه موارد عمومی دانست. استخلاف‌های اتم‌های سنگین (مانند برم و ید)، عموماً به دلیل افزایش احتمال عبور بین سیستمی^۲ منجر به خاموشی فلورسانس می‌شود، که به عنوان اثر داخلی اتم سنگین^۳ شناخته می‌شود.

گروه‌های الکترون‌دهنده نیز در بسیاری از موارد، افزایش ضریب جذب مولی را القا می‌کنند. گاهی این اثرات انقدر وسیع است که با ساختار مبنا قابل مقایسه و عمومی نیست. استخلاف‌های الکترون‌کشنده، گروه‌های سولفونات، هترواتم‌ها، چرخش‌های مولکولی و انتقال بار داخل مولکولی^۴ و حلال، از دیگر عوامل تاثیرگذار در نشر فلورسانسی مولکول‌های آلی می‌باشند [۲۵].

در این مطالعه، خاصیت فلورسانس مواد سنتز شده ۱-۳ در غلظت 10^{-4} مولار در حلال دی‌کلرومتان، با طیف‌سنجی نشری فلورسانس بررسی شد (شکل ۵).

در جدول ۲ داده‌های قابل اندازه‌گیری از نمودارهای طیفی فلورسانس ارائه شده است. یکی از مشخصه‌های مهم ترکیبات فلورسانس جابجایی استوکس ($v_A - v_B$) است. جابجایی استوکس به صورت رابطه ۱ تعریف می‌شود.

$$(v_A - v_B) = \left(\frac{1}{\lambda_A} - \frac{1}{\lambda_F} \right) \times 10^7 \quad (cm^{-1}) \quad (1)$$

- 2- Intersystem crossing
- 3- Internal heavy atom effect
- 4- Interamolecular charge transfer

- 1- Spontaneous

است. افزایش بازده کوانتوم فلورسانس و همچنین طول موج نشر در اثر افزایش طول کانجوگیت، پیشتر بر روی ساختارهای خطی مزدوج گزارش شده است [۲۶، ۲۷]. به طور کلی استخلاف‌های الکترون دهنده باعث افزایش ضریب جذب مولار و جابجایی طول موج هم جذب و هم نشر فلورسانس می‌شود. حضور جفت الکترون‌های اتم‌های اکسیژن و نیتروژن تغییری در طبیعت انتقال $\pi-\pi^*$ مولکول اولیه می‌دهد. این جفت الکترون‌ها در حقیقت مستقیماً در پیوندهای π ساختار آروماتیک دخالت می‌کنند چنانکه ساختار صفحه‌ای آمین و گروه هیدروکسی باعث افزایش محسوس انتقالات بار درون مولکولی می‌شود و از این نظر با جفت الکترون‌های استخلاف‌هایی مانند کربنیل یا نیتروژن هتروسیکلیک تفاوت دارد. به دلیل ممانعت فضایی اگر گروه آمینی چرخش کرده و از صفحه آروماتیک خارج گردد، درجه کانجوگه شدن کاهش یافته اما انتقال مربوط به اربیتال‌های این گروه به π^* همچنان در مقایسه با انتقال $n-\pi$ در استخلاف‌های کربونیل و نیترو شدیدتر است [۲۵].

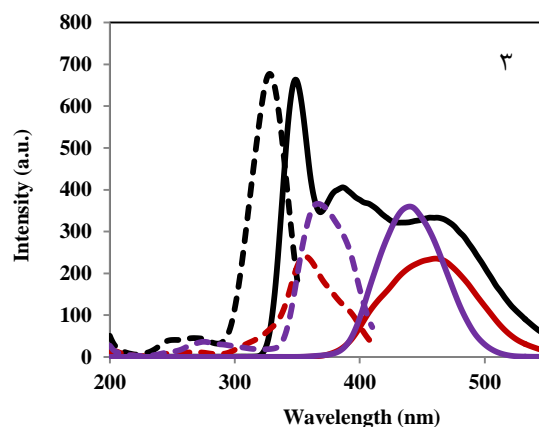
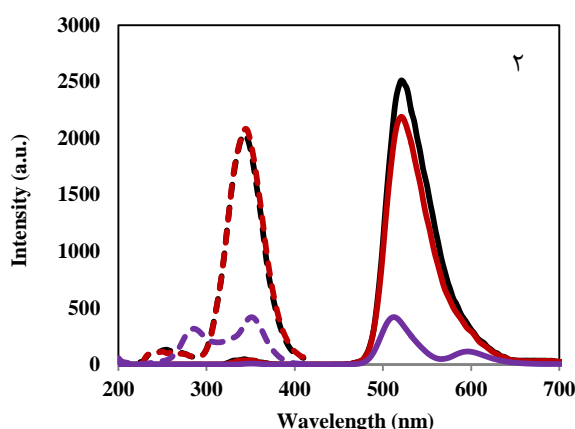
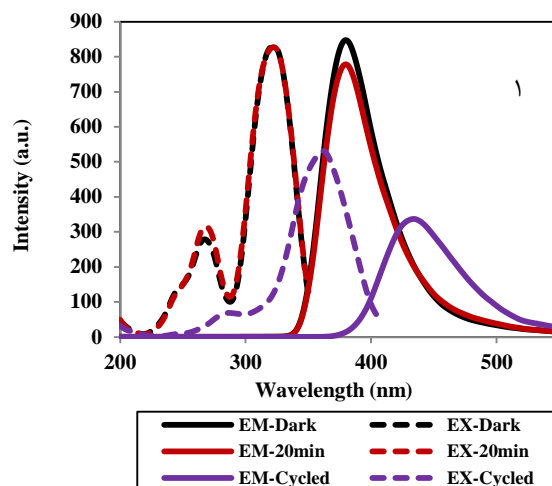
جدول ۱: اطلاعات کمی حاصل از طیف‌سنجی نشر فلورسانس.

$\Delta\lambda_{MC-SP}$ (nm)	پس از تابش فرابنفش		پیش از تابش (بی‌رنگ)		زمان تابش ماده
	$\nu_A-\nu_B$ (cm^{-1})	$\Delta\lambda$ (nm)	$\nu_A-\nu_B$ (cm^{-1})	$\Delta\lambda$ (nm)	
۹۲	۴۵۹۵	۷۴	۱۷۵۲	۲۰	۳
۷۵	۱۱۷۱۱	۲۴۵	۹۹۶۰	۱۷۸	۲
۵۴	۴۶۵۹	۷۳	۴۷۴۰	۵۸	۱

۳-۴- اثر حلال بر واکنش رنگی شدن فوتوکرومیک

محیط انجام واکنش فوتوکرومیسم یکی از مهم‌ترین متغیرها است که تأثیر زیادی بر کیفیت و کمیت انجام واکنش‌های رفت و برگشت فوتوکرومیسم دارد. سینتیک، مسیر انجام واکنش و عملاً تمام مشخصات یک تعادل فوتوکرومیسم به شدت تحت تأثیر حلال قرار می‌گیرد [۲۸].

نمودار تغییر رنگ ترکیب ۱ تحت تابش نور فرابنفش با طول موج ۳۶۶ نانومتر، در منحنی شکل ۶-الف نسبت به زمان خلاصه شده است. این ترکیب در حلال‌های استونیتریل، دی متیل سولفوکساید، اتانل و دی متیل فرمالدهاید تغییر رنگ نمی‌دهد و بیشترین تغییر رنگ حاصل از تبدیل فرم اسپیروپیران به مروسیانین در حلال‌های دی کلرومتان و کلروفرم است. همچنین، شکل ۶-ب نشان می‌دهد که واکنش رنگی شدن مولکول ترکیب ۱ تنها تحت تابش فرابنفش انجام می‌شود و واکنش از طریق ترمودینامیکی پیشرفت نمی‌کند.



شکل ۵: طیف‌سنجی فلورسانس برای مواد ۱-۳ در غلظت 10^{-4} مولار.

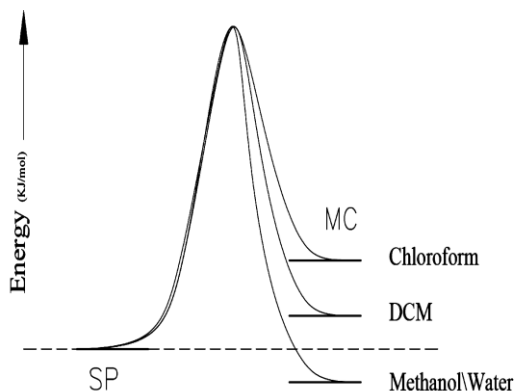
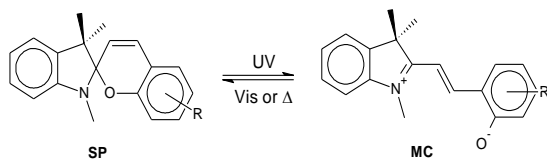
میزان اختلاف طول موج بیشینه نشر در حالت‌های رنگی و بدون رنگ $\Delta\lambda_{MC-SP}$ است. بزرگ بودن این عدد به معنی تمایز پیک‌های نشری است که این موضوع باعث به حداقل رسیدن خطا در خواندن نشر حالت‌های روشن و خاموش شناساگر می‌شود. این مشخصه برای ماده ۳ در حدود ۳۰ نانومتر (۳۰ درصد) بیشتر از دو نمونه دیگر

رنگ در محلول حاوی ماده ۳ مشاهده نشد. گرچه، با قرار گرفتن این نمونه‌ها تحت تابش نور، ماده ۳ در برخی از این حلال‌ها مثل استونیتریل و خصوصاً دی‌متیل‌سولفوکساید مقداری رنگی شد و در دی‌متیل‌فرمامید به طور مختصر زرد رنگ شد (شکل ۷). گروه اسپروپیران ۳ را در حلال‌هایی که به شدت قطبی هستند، "غیرفعال" می‌نامیم (شکل ۸).

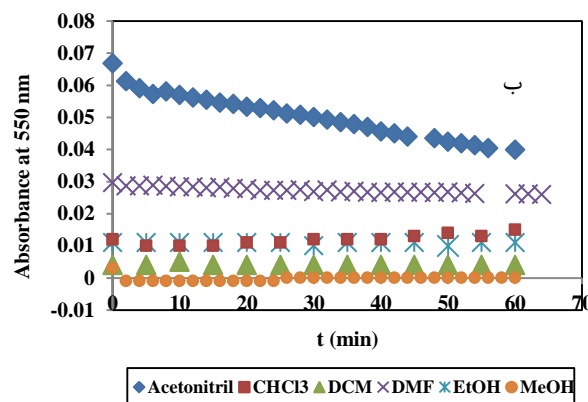
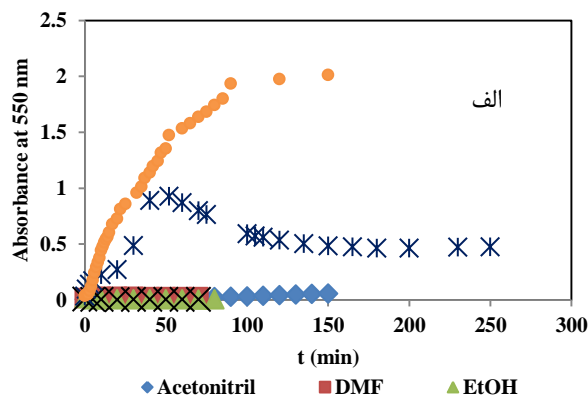
دلیل عدم انجام واکنش در کربن تتراکلرید در این دسته از حلال‌ها، حل نشدن یا انحلال ناچیز مولکول اسپروپیران است. در مورد متانل و آب، حلال اثر متفاوتی دارد. به محض افزودن این حلال‌ها به ماده، محلول رنگی می‌شود. این موضوع حتی در تاریکی نیز رخ می‌دهد و با گذر زمان جذب ماده بیشتر می‌شود. این پدیده با کلروفرم دوتره (CDCl₃) نیز مشاهده می‌شود. این موضوع به دلیل کاهش سطح انرژی مروسیانین نسبت به اسپروپیران است [۲۹] که موجب می‌شود تا تبدیل ایزومرها به صورت ترمودینامیک و خود به خود به انجام شود.



شکل ۷: ماده فوتوکرومیک ۳ در شش حلال با غلظت 10^{-5} مولار پس از تابش لامپ ۳۶۶ نانومتر.



شکل ۸: (الف) تبدیل ایزومرها به صورت فوتوشیمیایی (ب) شمای تقریبی مقایسه سطح انرژی مروسیانین در حلال‌های مختلف.

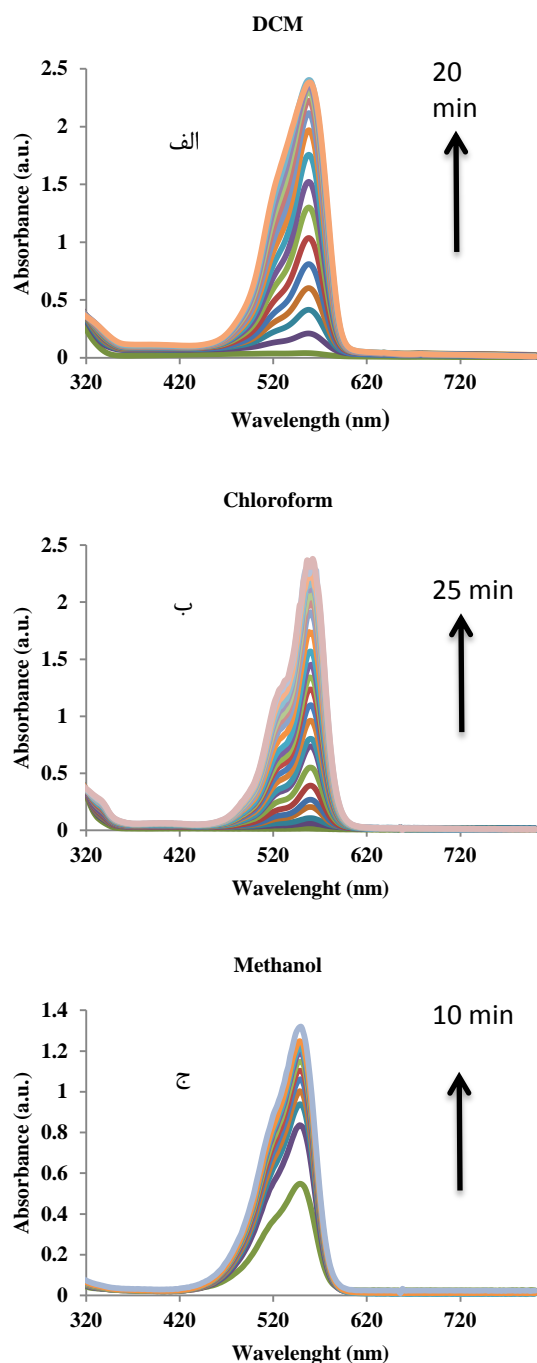


شکل ۹: بیشینه جذب در طول موج مرئی ۵۵۰ نانومتر تحت تابش فرابنفش ۳۶۶ نانومتر (الف) و در تاریکی (ب) نسبت به زمان برای ترکیب ۱ در سه حلال کلروفرم، دی‌کلرومتان و متانل.

در بررسی اثر حلال بر روی مواد رنگزا، عموماً دو مورد بیشینه جذب و قدرت رنگی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. اما، در مورد مواد فوتوکرومیک آلی و به طور خاص مواد اسپروپیرانی، پیش از اینکه جایجایی و شدت جذب فرم رنگی در حلال مهم باشد، این موضوع اهمیت دارد که آیا ماده در محیط حلال مورد نظر اساساً قادر به تبدیل شدن بین فرم‌های رنگی و بی‌رنگ هست یا خیر. بنابراین در اینجا سینتیک رنگی شدن در حضور حلال‌های مختلف بررسی می‌شود. آزمایش‌های رنگی شدن در حلال دی‌کلرومتان انجام شد. شبیه همان آزمایش با غلظت 10^{-5} مولار از ماده ۳ در حلال‌های مختلف و زیر کابین نوری با لامپ فرابنفش ۳۶۶ نانومتر انجام شد. نتایج آزمایش در جدول ۳ مشاهده می‌شود. مشاهدات اولیه، بدون روند قابل توجهی و بسیار پیچیده به نظر می‌رسد. اما، با استفاده‌ی مشخصه‌هایی از حلال مثل ممان دوقطبی و سایر مشخصه‌هایی که حلال‌ها را گروه‌بندی و رده‌بندی می‌کنند، وضعیت روشن می‌شود.

در شرایط مشابه حلال‌های کلردار، حلال‌هایی مثل اتانل، استن، استونیتریل، دی‌متیل‌سولفوکساید و دی‌متیل‌فرمامید هیچ اثری از

واکنش نسبت به واکنش فوتوکرومیک در حلال دی کلرومتان یا کلروفرم زودتر به تعادل می‌رسد. به همین دلیل، بیشترین جذب مولکول ۳ در متانل بدون تابش فرابنفش کمتر از جذب این مولکول در دو حلال کلردار و تحت تابش فرابنفش است.



شکل ۹: تغییرات جذب نسبت به زمان برای بیس-آزواسپیروپیران ۳ در حلال‌های دی کلرومتان، کلروفرم و متانل (10^{-5} مول بر لیتر) طی تابش فرابنفش.

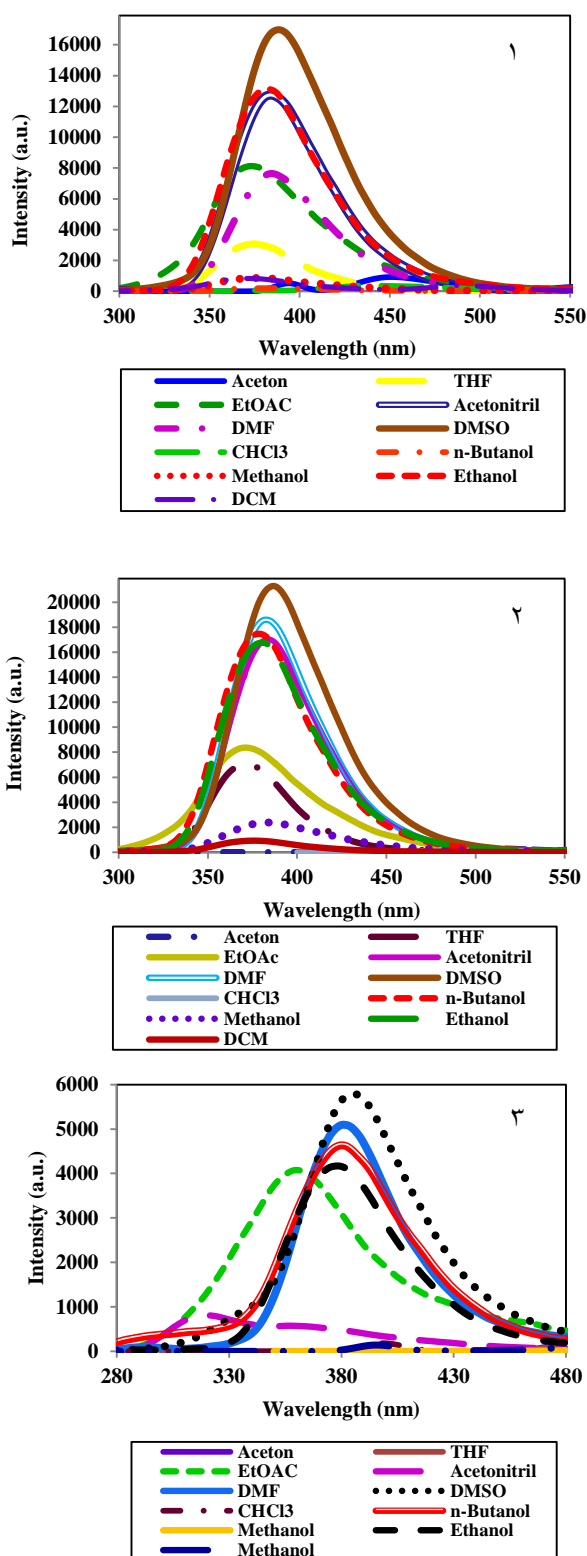
جدول ۲: نتایج اثر حلال بر روی واکنش رنگی شدن اسپروپیران.

حلال	E_T^* (Kcalmol ⁻¹)	مشاهدات
آب	۶۲,۱	ایزومرشدن گرمایی
متانل	۵۵,۵	(رنگی شدن در تاریکی)
D ₂ O و CDCl ₃	-	
اتانل	۵۱,۹	غیرفعال
استونیتریل	۴۶	(عدم انحلال فرم بیرنگ)
دی‌متیل‌سولفوکساید	۴۵	یا عدم واکنش
دی‌متیل‌فرمامید	۴۳,۸	فوتوشیمیایی با لامپ
استن	۴۲,۲	(۳۶۶ نانومتر)
دی کلرومتان	۴۱,۱	فعال
کلروفرم	۳۹,۱	(تبدیل فرم بی‌رنگ به رنگی)
تتراکلریدکربن	۳۲,۵	عدم انحلال فرم رنگی

* از مرجع [۳۰]

در صورتی که مشخصه‌هایی مثل ممان دوقطبی حلال‌ها و همچنین دسته‌بندی پروتونه‌بودن یا کلردار بودن حلال نیز در بررسی مدنظر قرار گیرد، وضعیت اثر حلال‌ها روشن‌تر می‌شود. در عمل، حلال‌های دی کلرومتان و کلروفرم روند قابل قبولی از خود نشان دادند (شکل ۹-الف و ب)، محلول اولیه کاملاً بی‌رنگ بوده و حتی با تابش لامپ کم‌قدرت فرابنفش نیز رنگی شده و طی زمان نسبتاً کوتاهی به تعادل می‌رسند. وجه مشترک دیگر این دو حلال، کلره بودن است. با این روند انتظار می‌رود که تتراکلریدکربن نیز دارای شرایط مشابه این دو باشد. تتراکلریدکربن مانند دو حلال دیگر، شکل اسپروپیران (بی‌رنگ) را به خوبی حل می‌کند. واکنش رنگی شدن نیز رخ می‌دهد اما قطبیت زیاد فرم مروسیانین (رنگی) به دلیل ویژگی یونی باعث می‌شود حلال غیرقطبی تراکلروکربن قادر به حل کردن آن نباشد و ماده فوتوکرومیک پس از رنگی شدن، از محمل جدا شده و به صورت یک لایه مجزا روی سطح حلال قرار گیرد.

نقطه مقابل تتراکلریدکربن، حلال متانل است. در شکل ۸-ج، طیفی که به حالت اسپروپیران و پیش از تابش فرابنفش نسبت داده می‌شود (اولین طیف در زمان صفر) در طول موج ۵۵۰ نانومتر، دارای جذبی حدود ۰,۵ است درحالی‌که در دی کلرومتان (شکل ۹-الف)، قبل از تابش فرابنفش در ناحیه مرئی هیچ جذبی برای مروسیانین وجود ندارد. متانل شکل مروسیانین را به خوبی پایدار می‌کند، بنابراین انحلال مولکول اسپروپیران از نظر ترمودینامیکی به سمت تشکیل شکل رنگی مروسیانین تمایل دارد. در نتیجه، حتی بدون تابش فرابنفش نیز شکل بی‌رنگ به رنگی تبدیل می‌شود و طیف مورد بحث عملاً مخلوطی است از حالت اسپروپیران و مروسیانینی که به صورت ترمودینامیکی در اثر انحلال تشکیل شده است. اما این



شکل ۱: منحنی‌های جذب در حالت رنگی شده مواد فوتوکرومیک، ۱-۳ در حلال‌های مختلف به منظور مطالعه واکنش رنگی شدن نوری.

همان‌طور که گفته شد سولواتوکرومیسم در اثر برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های حلال با گروه‌های عاملی مولکول رنگی است [۳۵-۳۱]. تغییرات طیفی رنگزاهای وابسته به حلال، ناشی از تغییرات ممان دوقطبی و ضریب دی‌الکتریک (ϵ) در حالت برانگیخته نوری نسبت به حالت پایه است. همچنین برخی از عوامل موثر حلال همچون دارا بودن هیدروژن با قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی (β)، قابلیت پذیرش پیوند هیدروژنی (α)، قطبیت است [۳۶، ۳۷]. این عامل بر رنگ مولکول، میزان درخشندگی و نیز نشر فلورسانس (در صورت وجود) موثر است. همان‌طور که در شکل ۱۰ کمینه تغییر حلال اثر بسیار زیادی در نشر ترکیبات فوتوکرومیک سنتر شده در حالت اسپروپیران دارد. لازم به ذکر است که این ترکیبات در حالت اسپروپیران دارای بیشترین نشر هستند [۲۲]. حداکثر نشر حاصله در حلال دی‌متیل سولفوکساید مشاهده شد و کمترین نشرها در حلال‌های استن، دی‌کلرومتان، کلروفرم، متانل و بوتانل دیده شد.

با توجه به شکل ۹ و شکل ۱۰ حلال‌هایی که انرژی تابش نور را به صورت نشر ساطع می‌کنند کمتر می‌توانند ماده فوتوکرومیک را از شکل اسپروپیران به شکل رنگی تبدیل کنند و برعکس حلال‌هایی که ترکیب فوتوکرومیک در آنها نشر ندارد مانند دی‌کلرومتان، انرژی نور دریافت شده را برای انجام واکنش فوتوشیمیایی تبدیل فوتوکرومیک مصرف می‌کنند و در آنها تبدیل شکل رنگی و ایجاد جذب در طول موج ۵۵۰ نانومتر بیشینه است.

۳-۴-۱- رابطه لیپرت - ماتاگا^۱

رابطه‌های لیپرت - ماتاگا بر اساس ارتباط اثر حلال بر جابجایی استوکس است (رابطه‌های ۲ و ۳) [۳۱-۳۴].

$$\Delta\nu = \frac{2\Delta f}{4\pi\epsilon_0 n c a^3} (\mu_g - \mu_e)^2 + C \quad (2)$$

$$\Delta f = \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (3)$$

که در این رابطه‌ها ϵ_0 ثابت دی‌الکتریک، μ_g و μ_e دوقطبی در حالت هندسی پایه و برانگیخته، $\Delta\nu$ جابجایی استوکس، h ثابت پلانک، c سرعت نور در خلاء، a شعاع انساجر^۲ و Δf جهت‌گیری قطبش‌پذیری است.

رابطه لیپرت - ماتاگا اثر عوامل نامبرده در حلال بر جابجایی استوکس را بررسی می‌کند. خطی بودن ضعیف داده‌ها برای هر سه رنگ اثر فوتوکرومیک دیده شده است.

1- Lippert-Mataga equation

2- Onsager cavity radius

بسیار حساس است. بر اساس رابطه ریچارد-دیمورف فلورسانس و جابجایی استوکس به جهت قطبش پذیری (Δf) و ضریب تجربی قطبیت $E_T(30)$ (رابطه ۴) به طور خطی وابسته است.

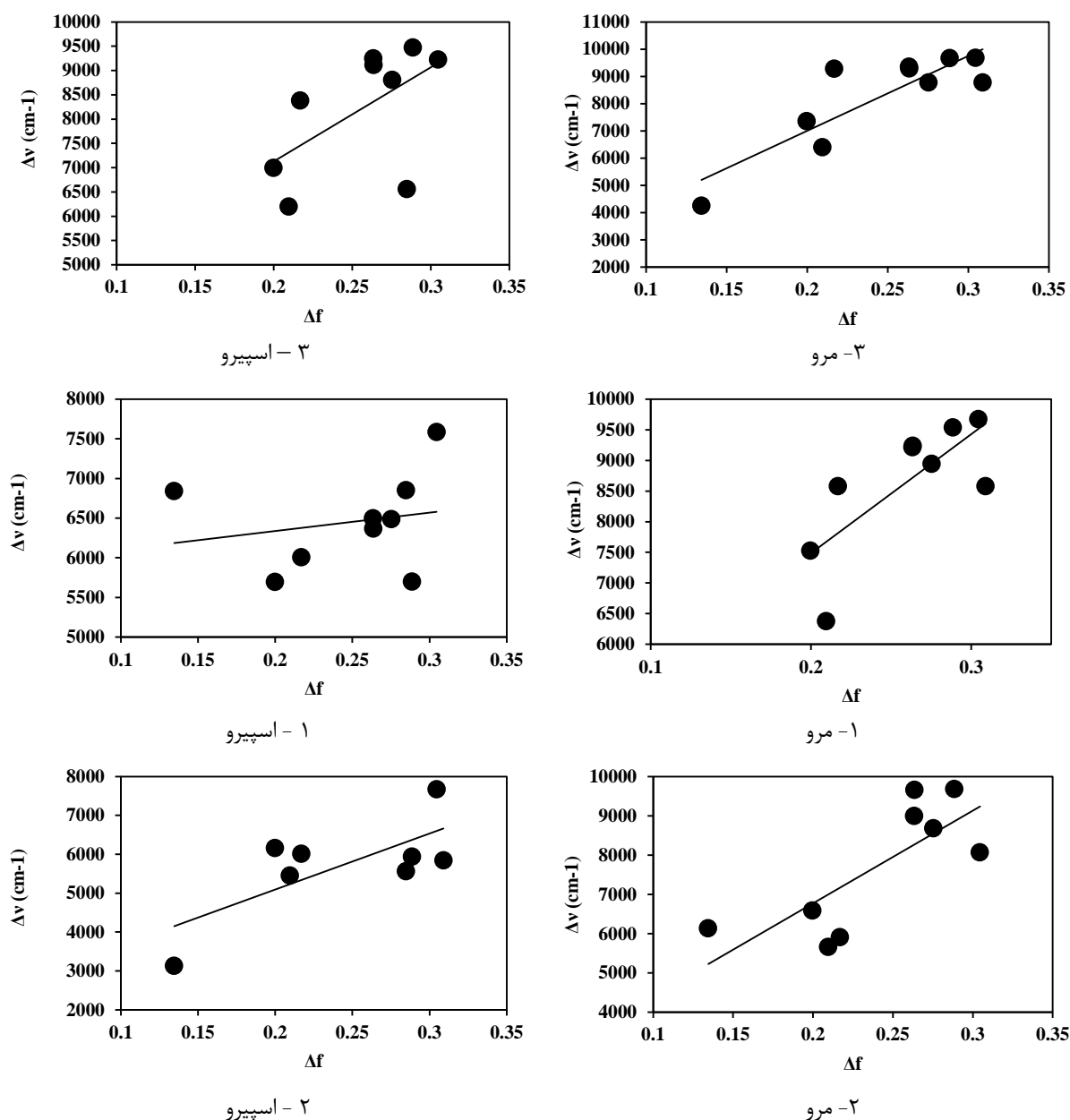
$$E_T(30) \text{ (kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = hc N_A \tilde{\nu}_{\max} = 28591/\lambda_{\max} \quad (۴)$$

- 1- Orientation polarizability
- 2- Empirical polarity parameter

این امر بیانگر این است که علاوه بر مشخصه‌های در نظر گرفته شده برای حلال در این رابطه، عوامل دیگری نیز در جابجایی استوکس موثر بوده‌اند. همانطور که از شکل ۱۱ مشخص است، شیب خط حاصله مثبت است یعنی اثر سولواتوکرومیسم مثبت نسبت به Δf دیده شده است و حلال‌های قطبی حالت برانگیخته را پایدار ساخته‌اند.

۳-۴-۲- همبستگی جابجایی استوکس با قطبیت حلال

نشر فلورسانس اغلب مواد رنگزا به قطبیت حلال‌های آلی مختلف

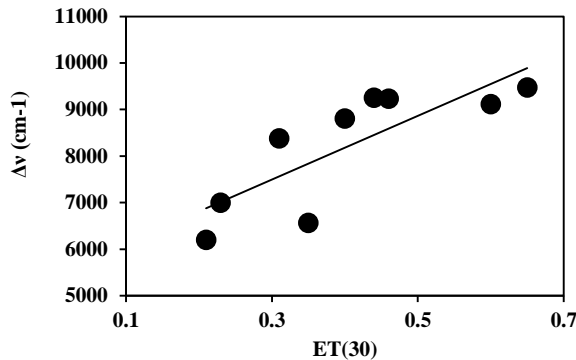


شکل ۱۱: مطالعه روند تاثیر جهت پذیری حلال بر جابجایی استوکس مواد فوتوکرومیک در حالت‌های رنگی و بی‌رنگ. (اسپیرو = اسپیروپیران، مرو = مروسیانین).

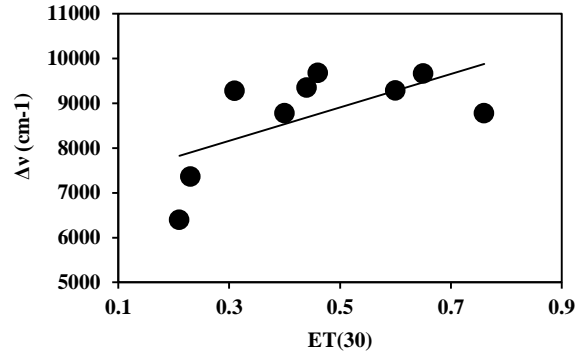
سولواتوکرومیسم شدیدی در رنگ‌های حساس به محیط شیمیایی پدید آید [۳۱-۳۴].

همان‌طور که از نتایج نشان داده شده در شکل ۱۲ مشخص است، شیب خط حاصله مثبت است یعنی اثر سولواتوکرومیسم مثبت دیده شده است. یعنی حلال‌های قطبی حالت برانگیخته را پایدارتر می‌کنند و اثر شیفت باتوکرومیک ایجاد می‌کنند.

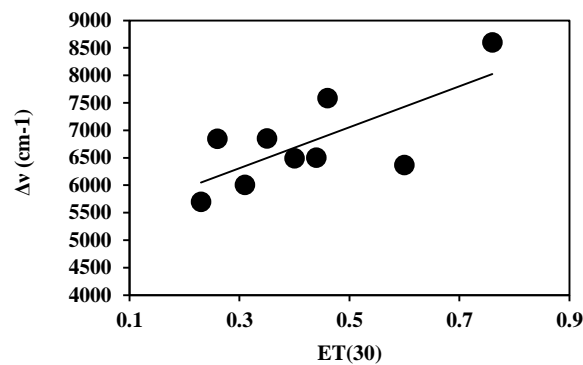
این روش پیش‌بینی می‌کند که رفتار سولواتوکرومیک مولکول‌ها ناشی از تغییر ممان دوقطبی حالت برانگیخته نسبت به حالت پایه است. هر دو پدیده سولواتوکرومیسم مثبت و منفی با تغییرات حلال برای رنگ‌های حساس به حلال گزارش شده است. تغییر در ممان دوقطبی در طی برانگیختگی الکترونی، برهم‌کنش‌های دوقطبی، تشکیل پیوندهای هیدروژنی، فرآیندهای انتقال بار و تغییر در جهت‌گیری ممان دوقطبی حلال‌ها همگی باعث می‌شوند



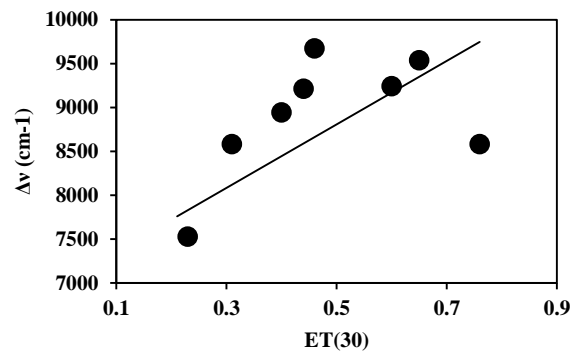
۳ - اسپیرو



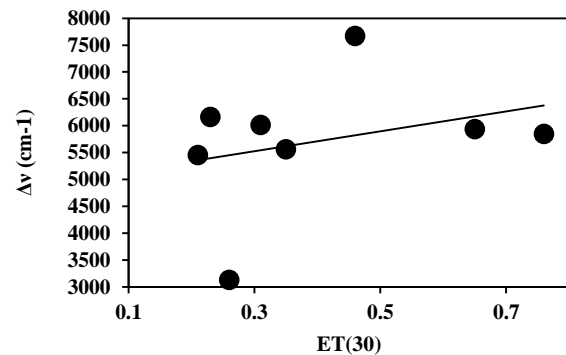
۳ - مرو



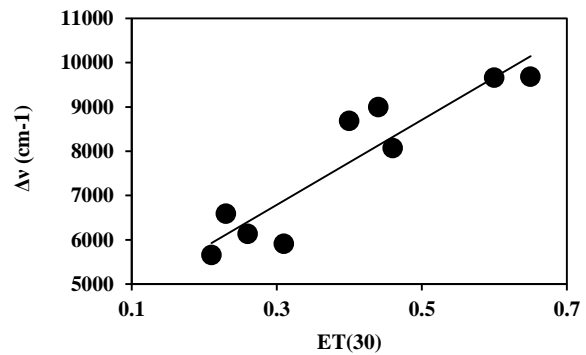
۱ - اسپیرو



۱ - مرو



۲ - اسپیرو



۲ - مرو

شکل ۱۲: مطالعه روند تاثیر قطبیت حلال بر جابجایی استوکس مواد فوتوکرومیک در حالت‌های رنگی و بی‌رنگ (اسپیرو= اسپیروپیران، مرو= مروسیانین).

بیانگر این است که شکل مروسیانین از بین دو حالت مختلف کوئینونی و یونی محتمل، به صورت شکل یونی تشکیل شده است. این یافته‌ها، مبنای تعیین رابطه سینتیکی مناسب جهت مطالعه فرآیند فوتوکرومیک مولکول‌های مورد نظر می‌باشد. در مجموع باید گفت که در سیستم مولکولی جدید فوتوکرومیک طراحی شده، شناخت و بررسی ویژگی‌های آن، راه‌گشای توسعه این ساختار و همچنین کاربردهای آن در بسترهای مختلف آلی خواهد بود.

۴- نتیجه‌گیری

فرآیندهای روشن و خاموش کردن نوری و گرمایی در حلال‌های مختلف به منظور شناخت بهتر خواص مولکول و تاثیر قطبیت حلال بر رفتار نوری آنها بررسی شد. حلال قطبی‌تر محیط مساعدتری برای تشکیل فرم مروسیانین ایجاد می‌کند. وجود تعادل و تقابل بین قطبی شدن و حلالیت اسپروپیوران در حلال‌های مختلف، باعث تنوع رفتار فوتوکرومیک حاصله شده است. حساسیت زیاد واکنش فوتوکرومیک به حلال و مشاهده اثر فوتوکرومیک مثبت در این سری از مواد،

۵- مراجع

- H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Photochromism : Molecules and systems, Elsevier, Amsterdam, 2003.
- R. Pardo, M. Zayat, D. Levy, Photochromic organic-inorganic hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* 40(2011), 672-687.
- S. Wang, Q. Qi, C. Li, G. Ding, S. H. Kim, Photoswitching of bithienylethene using 2D- π -A type pyran-based fluorescent dye for rewritable optical storage. *Dyes Pigm.* 89(2011), 188-192.
- S. J. van der Molen, P. Liljeroth, Charge transport through molecular switches. *J. Phys.: Condens. Matter.* 22(2010), 133001.
- T. Tsujioka, M. Irie, Electrical functions of photochromic molecules. *J. Photochem. Photobiol. C.* 11(2010), 1-14.
- E. V. Tulyakova, O. A. Fedorova, J. C. Micheau, S. V. Paramonov, V. Lokshin, G. Vermeersch, S. Delbaere, Photochromism and metal complexation of a macrocyclic styryl naphthopyran. *Chem. Phys. Chem.* 12(2011), 1294-1301.
- M. Inouye, Spiropyran derivatives as multifunctional artificial receptors for biologically important species. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A.* 246(1994), 169-172.
- J. A. Delaire, K. Nakatani, Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials. *Chem. Rev.* 100(2000), 1817-1846.
- A. K. Bohaty, M. R. Newton, I. Zharov, Light-controlled ion transport through spiropyran-modified nanoporous silica colloidal films. *J. Porous Mater.* 17(2010), 465-473.
- M. Q. Zhu, G. F. Zhang, C. Li, M. P. Aldred, E. Chang, R. A. Drezek, A. D. Q. Li, Reversible two-photon photoswitching and two-photon imaging of immunofunctionalized nanoparticles Targeted to Cancer Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 133(2010), 365-372.
- S. Yao, K. D. Belfield, Two-Photon Fluorescent Probes for Bioimaging. *Eur. J. Org. Chem.* 2012(2012), 3199-3217.
- J. Kopeček, Smart and genetically engineered biomaterials and drug delivery systems. *Eur. J. Pharm. Sci.* 20(2003), 1-16.
- C. J. Carling, F. Nourmohammadian, J. C. Boyer, N. R. Branda, Remote-control photorelease of caged compounds using near-infrared light and upconverting nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49(2010), 3782-3785.
- T. A. Darwish, R. A. Evans, T. L. Hanley, Spiropyran, chromene and spirooxazine, mélange á trois: Molecular logic systems through selective and reversible deactivation of photochromism mediated by CO₂ gas. *Dyes Pigm.* 92(2012), 817-824.
- Y. Y. Maruo, T. Tanaka, T. Ohyama, T. Hayashi, System for detecting environmental ppb-level nitrogen dioxide I, *Sens. Actuators. B.* 57(1999), 135-141.
- B. S. Lukyanov, M. B. Lukyanova, Spiropyran: Synthesis, properties, and application. (Review). *Chem. Heterocycl. Compd. (N. Y., NY, U. S.)*, 41(2005), 281-311.
- R. Byrne, C. Ventura, F. Benito Lopez, A. Walther, A. Heise, D. Diamond, Characterisation and analytical potential of a photo-responsive polymeric material based on spiropyran. *Biosens. Bioelectron.* 26(2010), 1392-1398.
- S. Sumiya, T. Doi, Y. Shiraishi, T. Hirai, Colorimetric sensing of cyanide anion in aqueous media with a fluorescein-spiropyran conjugate. *Tetrahedron.* 68(2012), 690-696.
- F. Yakuphanoglu, M. Okutan, O. u. Köysal, S.-R. Keum, Dielectric anisotropy, memory state and diffraction efficiency properties of the spiropyranilazobenzoate AP-SPAB7 doped nematic liquid crystal. *Dyes Pigm.* 76(2008), 202-206.
- B. Mecheri, P. Baglioni, O. Pieroni, G. Caminati, Molecular switching in nano-structured photochromic films of biopolymers. *Mater. Sci. Eng.* 23(2003), 893-896.
- B. L. Feringa, Molecular switches, Wiley Online Library, Weinheim, 2001.
- F. Nourmohammadian, A. A. Abdi, Symmetric bis-azospiryran: synthesis, characterization and colorimetric Study. *Bull. Korean Chem. Soc.* 34(2013), 1727.
- G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, Spiropyran and spirooxazines for memories and switches. *Chem. Rev.* 100(2000), 1741-1754.
- J. Griffiths, Colour and constitution of organic molecules, Academic Press, London, 1976.
- B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, Molecular fluorescence: principles and applications, John Wiley & Sons, Weinheim, 2012.
- Y. Yamaguchi, Y. Matsubara, T. Ochi, T. Wakamiya, Z.-i. Yoshida, How the π conjugation length affects the fluorescence emission efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* 130(2008), 13867-13869.
- M. Sauer, J. Hofkens, J. Enderlein, Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging: From ensemble to single molecules, Wiley, Weinheim, 2010.
- J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, Organic photochromic and

- thermochromic compounds: Volume 1: Photochromic Families, Springer, New York, 1999.
29. Y. Shiraishi, M. Itoh, T. Hirai, Thermal isomerization of spiropyran to merocyanine in aqueous media and its application to colorimetric temperature indication. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12(2010), 13737-13745.
 30. C. Reichardt, Solvents and solvent effects in organic chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
 31. G. R. Suman, S. G. Bubbly, S. B. Gudennavar, J. Thipperudrappa, B. Roopashree, V. Gayathri, N. M. Nanje Gowda, Effect of solvents on photophysical properties and quenching of 2-{[3-(1H-benzimidazole-2-yl) phenyl] carbonimidoyl}phenol. *Luminescence.* (2014).
 32. M. Pannipara, A. M. Asiri, K. A. Alamry, M. N. Arshad, S. A. El-Daly, Spectroscopic investigation, effect of solvent polarity and fluorescence quenching of a new D-pi-A type chalcone derivative. *J. Fluoresc.* 24(2014), 1629-38.
 33. J. P. Ceron-Carrasco, D. Jacquemin, C. Laurence, A. Planchat, C. Reichardt, K. Sraidi, Solvent polarity scales: determination of new E-T(30) values for 84 organic solvents. *J. Phys. Org. Chem.* 27(2014), 512-518.
 34. V. Martinez-Martinez, J. Lim, J. Banuelos, I. Lopez-Arbeloa, O. S. Miljanic, Strong intramolecular charge transfer emission in benzobisoxazole cruciforms: solvatochromic dyes as polarity indicators. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15(2013), 18023-18029.
 35. Y. Yang, B. Li, L. Zhang, Design and synthesis of triphenylamine-malonitrile derivatives as solvatochromic fluorescent dyes. *Sens. Actuators. B.* 183(2013), 46-51.
 36. S. J. Gilani, S. A. Khan, Synthesis and pharmacological evaluation of N-(6-chlorobenzo d thiazol-2-yl)hydrazine carboxamide derivatives of benzothiazole. *Med. Chem. Res.* 22(2013), 3316-3328.
 37. F. Nourmohammadian, M. D. Gholami, Synthesis of fluorescent dichromophoric benzothiazole-based polyenes. *Lett. Org. Chem.* 9(2012), 720-731.