

სსიპ შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის  
კვლევითი საგრანტო პროექტის პროგრამული ანგარიში  
1 - თავფურცელი / ზოგადი ინფორმაცია

1	საგრანტო ხელშეკრულება №	FR/395/6-420/13
2	საანგარიშო პერიოდი №	საბოლოო
3	ანგარიშის ტიპი <ul style="list-style-type: none"> <li>• საბოლოო:</li> <li>• პირველადი/დაზუსტებული:</li> </ul>	საბოლოო
4	ანგარიშის პერიოდულობა (ექვსთვიანი / წლიური / სხვ.)	ექვსთვიანი
5	საგრანტო პროექტის სახელწოდება:	გაზრდილი შესაძლებლობების მქონე აზოსაღებარებთან შერწყმული ახალი ტიპის სპიროპირანები
6	კონკურსი, რომლის ფარგლებშიც დაფინანსდა პროექტი: (კონკურსის სახელწოდება, წელი)	ფუნდამენტური კვლევებისთვის სახელმწიფო სამეცნიერო გრანტების კონკურსი, 2013 წელი
7	სამეცნიერო მიმართულება: ქვე-მიმართულება: (მიუთითეთ სიტყვიერად და კოდი კლასიფიკატორიდან):	1.4. ქიმიური მეცნიერებანი: <ul style="list-style-type: none"> <li>• ორგანული ქიმია;</li> <li>• ფიზიკური ქიმია;</li> </ul> 2.10. ნანო-ტექნოლოგია: <ul style="list-style-type: none"> <li>• ნანო- პროცესები;</li> </ul>
8	გრანტის მიმღები წამყვანი ორგანიზაცია <ul style="list-style-type: none"> <li>• ორგანიზაციის დასახელება:</li> <li>• სტატუსი (სსიპ, ააიპ, სხვ.):</li> <li>• საიდენტიფიკაციო კოდი:</li> </ul>	სსიპ საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, 211349192
9	გრანტის მიმღები წამყვანი ორგანიზაციის ხელმძღვანელი/პასუხისმგებელი პირი: (სახელი, გვარი, თანამდებობა ტელ. ელ. ფოსტა)	არჩილ ფრანგიშვილი, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის რექტორი ტელ: 2 36 51 52 <a href="mailto:a_prangi@gtu.ge">a_prangi@gtu.ge</a>
10	საგრანტო პროექტის სამეცნიერო ხელმძღვანელი: (სახელი, გვარი, ტელ. ელ. ფოსტა)	ჯიმშერ მაისურაძე, ტელ: 2302583, 599679817 Email: <a href="mailto:maisuradzej@yahoo.com">maisuradzej@yahoo.com</a>

11	საგრანტო პროექტის ბუღალტერი: (სახელი, გვარი, ტელ. ელ. ფოსტა)	ლიკა კურახჩიშვილი ტელ: 599-00-58-78 Email: <a href="mailto:lika_gtu@yahoo.com">lika_gtu@yahoo.com</a>
12	თანამონაწილე ორგანიზაცია <ul style="list-style-type: none"> <li>• ორგანიზაციის სახელი:</li> <li>• პასუხისმგებელი პირი:</li> </ul> (სახელი, გვარი, პოზიცია, ტელ. ელ. ფოსტა)	
13	თანადამფინანსებელი ორგანიზაცია <ul style="list-style-type: none"> <li>• ორგანიზაციის სახელი:</li> <li>• პასუხისმგებელი პირი:</li> </ul> (სახელი, გვარი, პოზიცია, ტელ. ელ. ფოსტა)	
10	პროექტის ხანგრძლივობა (თვეების რაოდენობა): <ul style="list-style-type: none"> <li>• პროექტის დაწყება (რიცხვი/თვე/წელი):</li> <li>• პროექტის დასრულება (რიცხვი/თვე/წელი):</li> </ul>	30 თვე დაწყება 31.03.2014 - დამთავრება 01.10.2016
11	პროექტის მთლიანი ბიუჯეტი:	109 650 ლარი
12	ფონდიდან მიღებული გრანტის მთლიანი ოდენობა: (საგრანტო ხელშეკრულებით განსაზღვრული)	109 650 ლარი
13	საანგარიშო პერიოდისთვის ფონდიდან მიღებული გრანტიდან გაწეული ხარჯი:	103 262, 16 ლარი
14	ბიუჯეტის ნაშთი <ul style="list-style-type: none"> <li>• ნაშთი გადარიცხული თანხიდან</li> <li>• ნაშთი დამტკიცებული ბიუჯეტიდან</li> </ul>	6 387, 84 ლარი 0, 00 ლარი

გრანტის მიმღები წამყვანი ორგანიზაციის ხელმძღვანელის ხელმოწერა და ბეჭედი:

---

საგრანტო პროექტის ხელმძღვანელის ხელმოწერა:

---

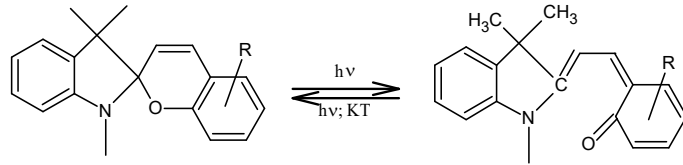
ანგარიშის ჩაბარების თარიღი:

---

# 1. კვლევის შემაჯამებელი მოკლე ანგარიში

სამეცნიერო პროექტის მიზნები, ამოცანები და მიღწეული შედეგები (მოცემულ გრაფაში მიუთითეთ განხორციელებული სამეცნიერო პროექტის მიზნები, ამოცანები და პროექტის განხორციელების შედეგები. მოკლე ანგარიშის მოცულობა: რეკომენდირებული-400 სიტყვა, არაუმეტეს 800 სიტყვისა)

სპიროპირანები (სპიროქრომენები) ორგანულ ფოტოქრომულ ნაერთთა მნიშვნელოვანი კლასია. ამ ნაერთებს შეუძლია არსებობა ორ თერმოდინამიკურად მდგრად მდგომარეობაში. გადართვა ერთიდან მეორეში ხდება სტიმულატორებით (სინათლე, სითბო, მექანიკური სტრესი, ელექტრული და მაგნიტური ველები და სხვ.). სპიროპირანის მოცულობითი აღნაგობის შეუფერავი მოლეკულა ულტრაიისფერი (უ.ი.) სინათლის მოქმედებით გადადის კოპლანარულ, შეფერილ, მაღალი დიპოლური მომენტის მქონე მეროციანინურ ფორმაში.

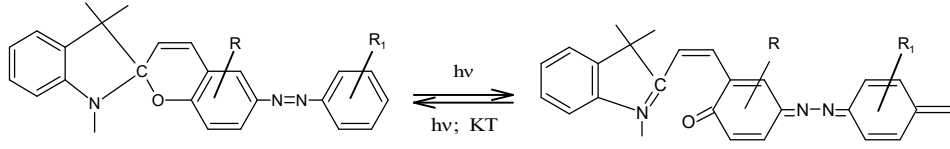


სადაც R შეიძლება იყოს სხვადასხვა ბუნების ჩამნაცვლებლები. ასეთი ბისტაბილური მოლეკულები გარკვეულ არეში ადვილად თვითორგანიზდება, ანუ წარმოქმნის ნანონაწილაკებს. სპიროპირანის ნატიფ სტრუქტურაში მცირე ცვლილების შეტანა (იგულისხმება სხვადასხვა ჩამნაცვლებლები) ძალზე სკულპულოზურ და ფრთხილ მიდგომას მოითხოვს.

ამ მიმართულებით თითქმის საუკუნის მანძილზე მიმდინარეობდა სხვადასხვა პოზიციებში სხვადასხვა ტიპის ჩამნაცვლებლების შეყვანა და მიღებულია განსხვავებული ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების სპიროპირანების ფართო სპექტრი, რამაც განაპირობა სპიროპირანების გამოყენების სფეროს გაფართოება.

ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა ორი სხვადასხვა სახის ფოტოქრომული ცენტრის შემცველი ჰიბრიდული ნაერთის, კერძოდ სპიროპირანის და აზოსაღებარის შემცველი ნაერთების მიღება, რისი განხორციელებაც ითვალისწინებდა სპიროპირანის მოლეკულის დაკავშირებას ქრომენული ნაწილის ჟანგბადის ატომის მიმართ პარამდგომარეობაში სხვადასხვა ჩამნაცვლებლის შემცველ ბენზოლის ბირთვთან აზოჯგუფის (-N=N-) საშუალებით.

მოსალოდნელი ნაერთის სპიროპირანული (არაინდუცირებული) და მეროციანინური (ინდუცირებული) ფორმების ურთიერთგარდაქმნა სქემატურად შეიძლება წარმოდგენილი იქნას შემდეგნაირად:



სადაც, R და R<sub>1</sub> სხვადასხვა პოზიციებში სხვადასხვა კომბინაციით არის -H; -OH; -OCH<sub>3</sub>; -Br; -NO<sub>2</sub>.

გაუსხივებელ ფორმაში შერწყმულია სპიროპირანი და აზოსაღებარი, ხოლო ულტრაიისფერი სხივებით გასხივების შემდეგ მოხდება ორი საღებარის (მეროციანინური და აზოსაღებარის) სიმბიოზი. ფაქტიურად ნაერთს გასხივებამდე სპექტრის ხილულ არეში ექნება აზოსაღებარის სპექტრი, ჩამნაცვლებლის ან

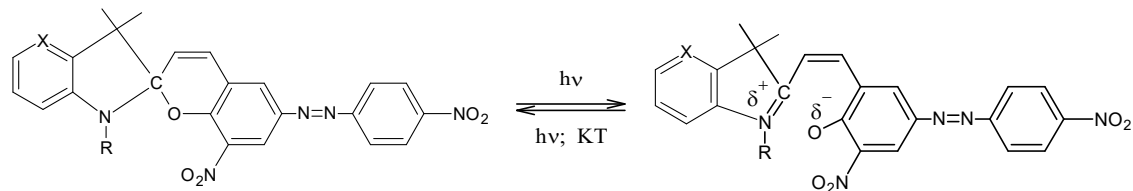
ჩამნაცვლებლების ბუნებიდან გამომდინარე და გასხივების შემდეგ ორი საღებარის გაერთიანებული ბრტყელი კონიუგირებული ჯაჭვის სპექტრი, რომლის მაქსიმუმი მეროციანინთან შედარებით, სავარაუდოდ, წანაცვლებული იქნება გრძელი ტალღებისკენ.

ამოცანის განხორციელებისთვის საჭირო იყო ოქსიარომატულ ალდეჰიდებში ჰიდროქსიდის პარა-მდგომარეობაში აზოჯგუფის ჩასმა, რაც წარმატებით განვახორციელეთ სხვადასხვა ალდეჰიდის აზომუელლებით 4-ნიტროანილინის და 2,4-დინიტროანილინის დიაზომარითან (დაწვრილებით იხილეთ I პერიოდის ანგარიში).

სპიროპირანების მისაღებად ასევე საჭირო იყო ინდოლინის მეოთხეული მარილების მიღება, რომელთაგანაც, როგორც კლასიკური, მივიღეთ 1,2,3,3-ტეტრამეთილინდოლინის იოდიდი. რადგან N-მეთილ ჩანაცვლებული სპიროპირანები მცირედხსნადია, ამიტომ ასევე მივიღეთ N-ბუტილ, N-ტეტრადეცილ და N-ოქტადეცილინდოლინების იოდიდები. სპიროპირანების მისაღებად სინთეზირებული ალდეჰიდებიდან შევარჩიეთ ისეთები, რომლებიც მოგვცემდა მეტად პოლარულ მეროციანინურ ფორმას. (იხილეთ II და III პერიოდის ანგარიშები).

აღმოჩნდა, რომ აღნიშნული მარილების და ალდეჰიდების კონდენსაციით მიიღება სპიროპირანები, რომელთა შთანთქმის მაქსიმუმები, როგორც ვვარაუდობდით, გადანაცვლებულია გრძელი ტალღებისკენ 20-50ნმ-მდე გამხსნელისა და სპიროპირანის ბუნებიდან გამომდინარე. მიუხედავად იმედისმომცემი კვანტურ-ქიმიური გათვლებისა მიღებული სპიროპირანების უმრავლესობას არ ახასიათებს ფოტოქრომული თვისებები ოთახის ტემპერატურაზე.

სპიროპირანის მოლეკულის 8-მდგომარეობაში კიდევ ერთი ელექტრონოაქცეპტორული  $-NO_2$  ჯგუფის ჩასმამ განაპირობა შესაბამისი სპიროპირანების ფოტოქრომული გარდაქმნები ოთახის ტემპერატურაზე.



სადაც, R არის  $-CH_3$ ,  $-C_4H_9$ ,  $-C_{14}H_{27}$ ,  $-C_{18}H_{37}$ ; X –  $-CH-$  ან  $-N-$ .

ზოგადად გაუსხივებელ მდგომარეობაში, ჩანს აზომუელლების და სპიროპირანის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები, რომლებიც როგორც უი სხივებით ასევე ხილული სინათლით გასხივებისას თანაბრად იცვლება, რაც მიუთითებს სისტემის შეუღლებაზე.

რაც შეეხება 1,7-პროპან-3,3-დიმეთილ-ინდოლინის რიგის სპიროპირანებს აქ გრძელი ტალღებისკენ წანაცვლება უფრო უმნიშვნელოა, რაც სავარაუდოდ გამოწვეულია ციკლური ფრაგმენტის ჩათვლით, რაც ხელს უშლის შეუღლებული ჯაჭვის ერთ სიბრტყეში განლაგებას (იხ. IV პერიოდის ანგარიში).

აზაინდოლინის ბაზაზე მიღებული სპიროპირანების სპექტრები თითქმის თანხვედრია ინდოლინური სპიროპირანების სპექტრებისა იმ განსხვავებით, რომ თავისთავადი გაუფერულება ხდება უფრო სწრაფად (იხ. V პერიოდის ანგარიში).

**2. სამეცნიერო პროდუქტიულობა (კვლევითი პროექტის განხორციელების შედეგად მიღებული სამეცნიერო პროდუქტები)**

2.1. საგრანტო პროექტის მსვლელობისა და განხორციელების შედეგად მომზადებული და გამოქვეყნებული პუბლიკაცია

მიუთითეთ პროექტის განხორციელების შედეგად მიღებული პროდუქტები ქვემოთ მოყვანილი ჩამონათვალიდან:

- საერთაშორისო და ადგილობრივ რეფერირებად სამეცნიერო ჟურნალებში/გამოცემებში გამოქვეყნებული სტატია

№	ავტორ(ებ)ი	სტატიის სათაური	ჟურნალის სათაური	ტომი/ გამოცემა	გამოცემის თარიღი	გამომცემლობა	ადგილობრივი/საერთაშორისო (მიუთითეთ ერთ-ერთი)	სტატიის სტატუსი: გამოცემული, მიღებული, ელოდება გამოცემას, განხილვის პროცესში მყოფი, წარდგენილი, სხვ. (მიუთითეთ ერთ-ერთი)	ინტერნეტ-ბმული
1	მაისურაძე ჯ.პ., დევაძე ლ.ვ., ახობაძე შ.ა., ზურაბიშვილი ც.ი., სეფაშვილი ნ.ო.	ფოტომგრძობიარე ჰიბრიდული ნაერთები	Georgian Engineering News	No.2 (Vol.74) გვ.61-64	2015 წ.	Georgian Federation for Information and Documentation, Geor gian Engineering News LTD	ადგილობრივი	გამოცემული	<a href="http://tech.caucasus.net/gen/">http://tech.caucasus.net/gen/</a>
2	J. Maisuradze, L. Devadze, Sh. Akhobadze, Ts. Zurabishvili, N. Sepashvili, Zh. Urchukhishvili	PHOTOCHROMIC HYBRYD COMPOUNDS OBTAINED BY COUPLING SPIROPYRANS AND AZOBENZENE	Nano Studies			nekeri	საერთაშორისო	ელოდება გამოცემას	<a href="http://www.nanostudies.org/">http://www.nanostudies.org/</a>

- წიგნები, მონოგრაფიები ან სხვა არაპერიოდული, ერთჯერადი გამოცემები

წიგნები, მონოგრაფიები, დისერტაცია/ნაშრომები, თეზისები, ან მსგავსი გამოცემები, რომლებიც გამოქვეყნებული იყო პროექტის შედეგად ცალკე გამოცემის სახით.

№	ავტორ(-ები)	პუბლიკაციის სათაური	ტომი/გამოცემა	გამოცემის თარიღი	გამომცემლობა	ადგილობრივი/საერთაშორისო (მიუთითეთ ერთ-ერთი)	გამოცემის სტატუსი (გამოცემული/მიღებული)	გვერდების რაოდენობა	ინტერნეტ-ბმული
1									

- საკონფერენციო თეზისები და სხვ. გამოცემები (რომლებიც არ არის ზემოთ მითითებული) ჩამოთვალეთ საკონფერენციო თეზისები, ან სხვა გამოცემები, რომლებიც არ არის ზედა ორ პუნქტში მითითებული

№	ავტორ(-ები)	ნაშრომის სათაური	ლონისძიების დასახელება	გამოცემის თარიღი	გამომცემლობა	ადგილობრივი/საერთაშორისო (მიუთითეთ ერთ-ერთი)	გამოცემის სტატუსი (გამოცემული/მიღებული)	ინტერნეტ-ბმული
1	J.P. Maisuradze, <u>L.V. Devadze</u> , Sh.A. Akhobadze, Ts.I. Zurabishvili, N.O. Sepashvili	PHOTOSENSITIVE HYBRID - SPAZ COMPOUNDS	4 <sup>th</sup> International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials	1-4 ივლისი, 2015		საერთაშორისო	გამოცემული	<a href="http://www.icsp4.tsu.ge/data/file_db/icsp/ICSP.pdf">http://www.icsp4.tsu.ge/data/file_db/icsp/ICSP.pdf</a>
2	ჯ.მაისურაძე, ლ.დევაძე, შ.ახობაძე, ც.ზურაბიშვილი, ნ.სეფაშვილი, ჟ.ურჩხუხიშვილი	სპიროპირანისა და აზობენზოლის შეუღლებით მიღებული ფოტოქრომული ჰიბრიდული ნაერთები	4th International Conference "Nanotechnologies" (Nano – 2016)	24-27 ოქტომბერი, 2016		საერთაშორისო	მიღებული	<a href="http://nano2016.gtu.ge/">http://nano2016.gtu.ge/</a>

2.2. საგრანტო პროექტის მსვლელობისა და განხორციელებისას მიღებული შედეგების გავრცელება საერთაშორისო სამუშაო შეხვედრებზე (workshop), სემინარებზე, კონფერენციებზე, კონგრესებზე და სხვა ღონისძიებაზე

№	ღონისძიების ჩატარების ადგილი	ღონისძიების ჩატარების თარიღი	ღონისძიების ტიპი	ღონისძიების სტატუსი	თემის სახელწოდება	წარდგენილი მასალა (თეზისი, მოხსენება/პრეზენტაცია, პუბლიკაცია)	მონაწილის სტატუსი
1							
2							
3							

2.3. ვებ-გვერდი, ან სხვა ინტერნეტ გვერდი

-----

2.4. ტექნოლოგიები, ტექნიკა/მეთოლოგია/პროცედურა/დანადგარი

-----

2.5. გამოგონებები, საპატენტო განაცხადები, და/ან ლიცენზია (სხვა საავტორო უფლებები)

-----

2.6. სხვა პროდუქტები

სამუშაო მასალები ინახება კომპიუტერებსა და გარე მეხსიერების სისტემებში, სინთეზირებული ნაერთების ნიმუშები - ლაბორატორიაში.

**3. პროექტის ძირითადი მიღწევები (ფონდის შიდა მოხმარებისათვის)**

1	პროექტის ფარგლებში მიღებული მნიშვნელოვანი დასკვნა	მიღებული იქნა ახალი ტიპის ჰიბრიდული ფოტოქრომული ნაერთები.
2	პროექტის მნიშვნელობა სამეცნიერო საზოგადოებისათვის	საფუძველი ჩაეყარა ახალ მიმართულებას ფოტოქრომული ნაერთების სინთეზში.
3	პროექტის ფარგლებში ადგილობრივი ან/და საერთაშორისო თანამშრომლობის ხარისხი (ახალი კვლევითი ჯგუფების ჩამოყალიბება, არსებული ჯგუფების კონსოლიდაცია)	
4	გრანტის მიმღები წამყვანი ორგანიზაციის მხარდაჭერის ხარისხის შეფასება პროექტის განხორციელებისას (მაგ. შესყიდვების დროულად განხორციელება)	სრული მხარდაჭერა გვქონდა საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტიდან
5	რეკომენდაციები ფონდისათვის კონკურსის ადმინისტრირებისა და მონიტორინგის კუთხით	
6	პროექტის ფარგლებში მიღებული აკადემიური შედეგი (ასეთის არსებობის შემთხვევაში), მაგ. პროექტის ფარგლებში მაგისტრის ან დოქტორის აკადემიური ხარისხის დაცვა	სამწუხაროდ სტატუსი არ გვაძლევდა უფლებას დოქტორანტი ან მაგისტრანტი აგვეყვანა.
7	რამდენმა ადამიანმა დაიწყო დოქტორანტურაში სწავლა პროექტის ფარგლებში?	
8	პროექტის განხორციელებისას გამოყენებული ახალი და არასტანდარტული მეთოდოლოგია	



9	ინტერ და კროსდისციპლინარული განვითარება	
10	ცოდნისა და ტექნოლოგიის ტრანსფერი (მიუთითეთ შედეგების ტრანსფერი სამთავრობო ინსტიტუტებთან, საწარმოებთან მიმართებაში, ახლი პრაქტიკა/პრცედურები, სადაც კვლევამ ინიცირება მოახდინა ე.წ. Start-up-ების გაშვებაზე)	
11	სამეცნიერო გარემოს მყისიერი გაძლიერება	

#### 4. პროექტის ზეგავლენა/მნიშვნელობა (impact)

პირველად, ჩვენს მიერ განხორციელებული იქნა ფოტოქრომული ჰიბრიდული ორი ცენტრის შემცველი ნაერთების სინთეზი, რაც წარმოადგენს ახალ მიმართულებას და საფუძველია ამ ტიპის ნაერთების სინთეზებისთვის. აღნიშნული ტიპის ნაერთები წარმატებით შეიძლება გამოყენებული იქნეს ტექნიკის ყველა იმ სფეროში, სადაც გამოყენებულია სხვა ფოტოქრომული ნაერთები. ქვეყნის ფარგლებს გარეთ პროექტის ბიუჯეტიდან თანხა არ დახარჯულა.

#### 5. სირთულები, პროექტის განხორციელების პროცესში (ფონდის შიდა მოხმარებისათვის)

№	სირთულები	სირთულების გამომწვევი მიზეზები	გადაწყვეტის/ მოგვარების გზები (რა ზომები იქნა მიღებული არსებული სირთულების გადასაღებად)
1	სინთეზის პროცესში მიღებული შუალედური პროდუქტების სტრუქტურის დადგენის ტექნიკური სირთულები	ელემენტური ანალიზის, მასსპექტრომეტრის და ი.წ. სპექტრომეტრის არქონა.	სირთულები დაძლეული იქნა სხვადასხვა (მათ შორის უცხოეთის) ორგანიზაციების დახმარებით, ასევე საბოლოო პროდუქტების ფოტოქრომიით.

შენიშვნა: უნდა ჩაიწეროს სხვადასხვა ტიპის სირთულები. მაგ: სამეცნიერო მუშაობისას წარმოქმნილი სირთულები, ტექნიკური სირთულები და სხვა.

## 6. პროექტის შედეგების მოკლე რეზუმე და ანგარიში (გამოსაქვეყნებელი ვერსია)

### 6.1. მოკლე რეზუმე (აბსტრაქტი)

აზოსაღებარებთან შერწყმული ახალი ტიპის სპიროპირანები, რომლებიც წარმოადგენს ორი ფოტოქრომული ცენტრის მქონე ჰიბრიდულ ნაერთებს, მივიღეთ სხვადასხვა შეუღლებული ოქსიარომატული ალდეჰიდების და სხვადასხვა ინდოლინური მეოთხეული მარილების ურთიერქმედების შედეგად. ჰიბრიდული ნაერთების მისაღებად განვახორციელეთ სხვადასხვა აზოშეუღლებული ოქსიარომატული ალდეჰიდების და სხვადასხვა ინდოლინური მეოთხეული მარილების სინთეზი.

სინთეზირებული სპიროპირანების ხსნარები შეიცავს ორ შთანთქმის ზოლს, რომელთაგანაც ერთი შეესაბამება აზოჯგუფს და მეორე სპიროპირანისას. როგორც ვვარაუდობდით სპიროპირანის შთანთქმის მაქსიმუმი ბატოქრომულად წანაცვლებულია 20-100ნმ-ით ეტალონურ ნაერთებთან შედარებით. გამონაკლისს წარმოადგენს 1,7-პროპან-2-მეთილენ-3,3-დიმეთილინდოლინური სპიროპირანები, რომელთა ბატოქრომული წანაცვლება შეადგენს 10ნმ. ეს განპირობებულია მოლეკულაში ციკლური ფრაგმენტის ჩართვით, რაც ხელს უშლის შეუღლებული ჯაჭვის ერთ სიბრტყეში განლაგებას. შთანთქმის სპექტრის ბატოქრომული წანაცვლება მიუთითებს შეუღლებული ჯაჭვის არსებობაზე. მათი ფოტოქრომული თვისებები მუდგანდება როგორც დაბალ, ასევე ოთახის ტემპერატურაზე.

ყველა შესწავლილ ნაერთში ორივე ფოტოქრომული ფრაგმენტის - სპიროპირანისა და აზობენზოლის ელექტრონული დრუბლის გაერთიანებაზე მეტყველებს ის ფაქტი, რომ თერმოდინამიკური წონასწორობიდან სპიროპირანული ფრაგმენტის ფოტოინდუცირებას სინქრონულად თან სდევს აზობენზოლის ფრაგმენტის რეაგირება.

შემუშავებული მეთოდით მიღებული აზოშეუღლებული ოქსიარომატული ალდეჰიდები პერსპექტივაში შეიძლება გამოყენებული იქნას სხვა ტიპის სპიროციკლური ნაერთების მისაღებად. მიღებული ჰიბრიდული, ორი ფოტოქრომული ცენტრის შემცველი სპიროპირანები, შეიძლება გამოყენებული იქნას ერთდროულად ორი სიგრძის ტალღის გადამრთველად. მოცემული პროექტი იძლევა ახალი პოლიფუნქციური, ჰიბრიდული ფოტოქრომული ნივთიერებების მიღების შესაძლებლობებს.

substances

The new type of spiropyran coupled with azo-dyes as hybrid compounds with two photochromic centers were obtained by us through the interaction of different conjugate oxy-aromatic aldehydes and different indoline quaternary salts. We obtained the hybrid compounds through the synthesis of different azo-conjugate oxy-aromatic aldehydes and different indoline quaternary salts.

The solutions of synthesized spiropyran contain two absorption bands, with one of them corresponding to an azo-group and another one corresponding to the group of spiropyran. As supposed, the maximum of spiropyran absorption has a bathochromic shift of 20-100 nm as compared to the reference compounds. An exception is 1,7-propane-2-methylene-3,3-dimethylindoline spiropyran, with a bathochromic shift of 10 nm. This is caused by an inclusion of a cyclic fragment in the molecule hampering the positioning of the conjugate chain in one space. The bathochromic shift of the absorption band is the evidence of presence of the conjugate chain. Their photochromic properties are seen both, at low and room temperatures.

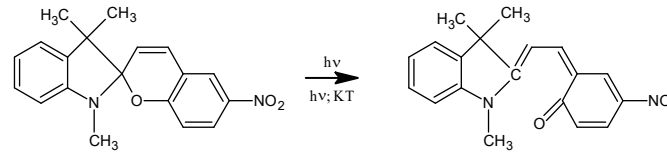
The fact of unification of the electron clouds of both photochromic fragments – the spiropyran and azo-benzol - in all studied compounds is evidenced by the fact of photo-induction of a spiropyran fragment from the thermodynamic balance is synchronically followed by the reaction of azo-benzol fragment.

The azo-conjugate oxy-aromatic aldehydes obtained by the designed method can be prospectively used to gain another type of spiro-cyclic compounds. The obtained hybrid spiropyran with two photochromic centers can be used as a switch of a two-length wave at the same time. The given project allows obtaining new poly-functional, hybrid photochromic substances.

## 6.2. ვრცელი სამეცნიერო ანგარიში

მოლეკულური ელექტრონიკის და ფოტონიკისთვის ნებისმიერი მოწყობილობის მთავარ სტრუქტურულ ელემენტებს წარმოადგენს მოლეკულური გადამრთველები, ნივთიერებები ან სუპრამოლეკულური ასოციაციები, რომლებსაც ახასიათებს ბისტაბილურობა, ე.ი. თვისება არსებობდეს ორი თერმოდინამიკურად მდგრადი ურთიერთგანსხვავებული ფიზიკური და ქიმიური თვისებების მქონე იზომერის სახით. ბისტაბილური, გადართვის უნარის მქონე მოლეკულები 2-ბიტანი სისტემებია. ასეთ სისტემაში შეიძლება განვიხილოთ სპიროპირანები.

სპიროპირანები (სპიროქრომენები) ორგანულ ფოტოქრომულ ნაერთთა მნიშვნელოვანი კლასია. ბისტაბილურ მოლეკულებს და მოლეკულურ ანსამბლებს შეუძლია არსებობა ორ თერმოდინამიკურად მდგრად მდგომარეობაში. გადართვა ერთიდან მეორეში ხდება სტიმულატორებით (სინათლე, სითბო, მექანიკური სტრესი, ელექტრული და მაგნიტური ველები და სხვ.). სპიროპირანის მოცულობითი აღნაგობის შეუფერავი მოლეკულა ულტრაიისფერი (უ.ი.) სინათლის მოქმედებით გადადის კოპლანარულ, შეფერილ, მაღალი დიპოლური მომენტის მქონე მეროცინანულ ფორმაში.



სქემა. 1.

ასეთი ბიპოლარული მოლეკულები გარკვეულ არეში ადვილად თვითორგანიზდება, ანუ წარმოქმნის ნანონაწილაკებს.

სპიროპირანების ბაზაზე შექმნილია მაღალმგრძობიარე და სელექციური ქემოსენსორები. სპიროპირანები საშუალებას იძლევა სინათლით გაკონტროლდეს ბიოლოგიური და ხელოვნური მემბრანების შეღწევადობა და ენზიმების (ფერმენტების) აქტიურობა. აზოტის ატომთან ცხიმოვანი რიგის გრძელი რადიკალის შემცველი სპიროპირანის მოლეკულის გახსნილ (შეფერილ) ფორმას ახასიათებს ზედაპირული აქტიურობა, ე.ი. მიცელების წარმოქმნის უნარი, რაც ბიოქიმიური ინფორმაციის ტრანსპორტირების საშუალებას იძლევა.

სპიროპირანების, როგორც მოლეკულური გადამრთველების, გამოყენებას განსაზღვრავს მათი ფოტონდუცირებული გადაჯგუფების მაღალი კვანტური გამოსავლები, ურთიერთგარდაქმნადი იზომერული ფორმების სპექტრული და გეომეტრიული მკვეთრი კონტრასტები.

ფოტოქრომული მოლეკულური გადამრთველების საფუძველზე მზადდება: ინფორმაციის ჩამწერი სამგანზომილებიანი დამმახსოვრებელი და გადამამუშავებელი სისტემები, არაწრფივი ოპტიკური მასალები, ოპტიკური სიმკვრივის რეგულირებადი ფილტრები, ოპტიკური გადამრთველები, სხვადასხვა სახის სენსორები; ხდება მასალების დინამიური თვისებების რეგულირება, ბიოქიმიური ინფორმაციის მიმართული ტრანსპორტირება, ბიოლოგიურ მემბრანებში სიგნალის გავლა, სამკურნალო პრეპარატების მისამართით მიწოდება და სხვ. ამავე დროს აღსანიშნავია ისიც, რომ სინთეზისთვის არ არის საჭირო რთული ტექნიკური მოწყობილობა და დიდი ენერგოდანახარჯები.

სპიროპირანის მოლეკულაში სხვადასხვა ჩამნაცვლებლის შეყვანით შესაძლებელია ისეთი ნაერთების მიღება, რომლებიც ადვილად წარმოქმნის ნანონაწილაკებს – ნანოზომების სტრუქტურებს (კლასტერები, კომპლექსები, აგრეგატები, მიცელები და სხვა).

სპიროპირანების გამოყენების შესაძლებლობები ახალი ფოტოკონტროლირებადი მოლეკულური მოწყობილობების და ბიოლოგიური მასალების, ლოგიკური ვენტილების და სენსორების შესაქმნელად არ არის ამოწურული. ამიტომ დღეს მიმდინარეობს აქტიური ძიება ახალი თვისებების (არსებულის შენარჩუნებით) მქონე ნაერთების შესაქმნელად და შესასწავლად, პარალელურად ტარდება სამუშაოები სპიროპირანების ფოტონდუცირებული ფორმის შთანთქმის ზოლის გრძელტალღოვანი წანაცვლებისთვის, რაც შესაძლებელს გახდის უ.ი.-ით ჩაწერილი ინფორმაციის დამუშავებას უბრალო, იაფფასიანი დიოდური ლაზერით (780ნმ).

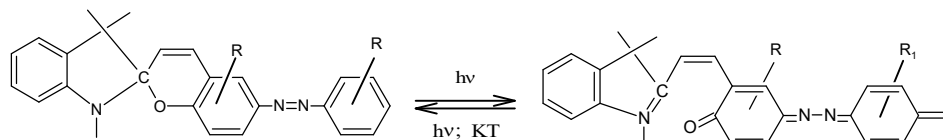
არსებული ლიტერატურის განხილვა შორს წაგვიყვანდა, ამიტომ აქ შემოვიფარგლებით რამდენიმე მიმოხილვითი სტატიის და მონოგრაფიის მითითებით. [1-8].

სპიროპირანის ნატივ სტრუქტურაში მცირე ცვლილების შეტანაც კი უშუალოდ აისახება მის ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებზე. ამიტომ, მოლეკულაში რაიმე ცვლილების შეტანა (იგულისხმება სხვადასხვა ჩამნაცვლებლები) ძალზე სკურპულოზულ და ფრთხილ მიდგომას მოითხოვს.

სპიროპირანის უნიკალური თვისებების ფუნქციონალური გაუმჯობესება შესაძლებელია მოლეკულის მოდიფიცირებით: 1). ინდოლინურ ან ქრომენულ ნაწილში, ან ორივეში ერთად სხვადასხვა ელექტრონული ბუნების (ელექტრონდონორული, ელექტრონაქცეპტორული) ჩამნაცვლებლების და მათი პოზიციის ვარირებით. 2). მოლეკულის ჩონჩხის ცვლილებით ისე, რომ შენარჩუნებული იქნას ძირითადი ცენტრი, სპირო – ნახშირბადი.

ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა სპიროპირანის მოლეკულის დაკავშირება ქრომენული ნაწილის ჟანგბადის ატომის მიმართ პარა მდგომარეობაში სხვადასხვა ჩამნაცვლებლის შემცველ ბენზოლის ბირთვთან აზო ჯგუფის ( $-N=N-$ ) საშუალებით.

მოსალოდნელი ნაერთის სპიროპირანული (არაინდუცირებული) და მეროციანინული (ინდუცირებული) ფორმების ურთიერთგარდაქმნა სქემატურად შეიძლება წარმოდგენილი იქნას შემდეგნაირად (სიმარტივისთვის ვწერთ ქინოიდურ ფორმას):



სქემა 2.

სადაც, R და R<sub>1</sub> სხვადასხვა პოზიციაში სხვადასხვა კომბინაციით არის -OH; -OCH<sub>3</sub>; -CH<sub>2</sub>OH; -Br; -Cl; -NO<sub>2</sub>; -SO<sub>3</sub>H.

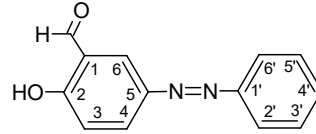
სქემიდან ჩანს (ნახ. 3), რომ გაუსხივებელ ფორმაში შერწყმულია სპიროპირანი და აზოსაღებარი, ხოლო ულტრაიისფერი სხივებით გასხივების შემდეგ მოხდება ორი საღებარის (მეროციანინული და აზო) სიმბიოზი. ფაქტიურად, ნაერთს გასხივებამდე სპექტრის ხილულ არეში ექნება აზოსაღებარის სპექტრი, ჩამნაცვლებლის ან ჩამნაცვლებლების ბუნებიდან გამომდინარე, და გასხივების შემდეგ ორი საღებარის გაერთიანებული, ბრტყელი, კონიუგირებული ჯაჭვის სპექტრი, რომლის მაქსიმუმი მეროციანინთან შედარებით, სავარაუდოდ, წანაცვლებული იქნება გრძელი ტალღებისკენ, რაც ექსპერიმენტმაც აჩვენა.

ზოგადად, ინდოლინური სპიროპირანების სინთეზი ხორციელდება 1-ალკილ-2,3,3-ტრიმეთილ (ან ტრიალკილ-) ინდოლენინის მეოთხეული მარილების ან შესაბამისი ფუძის კონდენსაციით ორთო ჰიდროქსიარომატულ ალდეჰიდებთან ან მათ წარმოებულებთან.

ჩვენი მიზნის მისაღწევად შესაძლებელია ორი გზა: 1). აზოკომპონენტად აგველო უკვე მზა სპიროპირანი და განგვეხორციელებინა აზოშეუღლება სხვადასხვა დიაზომარილთან; 2). მიგველო ოქსიარომატული ალდეჰიდების აზოშეუღლებული პროდუქტები და შემდეგ მოგვეხდინა მათი კონდენსაცია ინდოლინის რიგირ ფუძეებთან ან მარილებთან.

რადგან სპიროპირანები და მათი ფუძე მარილები წყალში ცუდად ხსნადია და მათი აზოკომპონენტად გამოყენება დიდ სირთულეებს შექმნიდა, ავირჩიეთ მეორე გზა.

ამ მიზნის მისაღწევად დასაწყისში საჭირო იყო ისეთი ჰიდროქსიარომატული ალდეჰიდების სინთეზი, რომელთა სტრუქტურაში ალდეჰიდის ჯგუფის მიმართ 2-პოზიციაში იქნებოდა ჰიდროქსილის ჯგუფი ( $-OH$ )(როგორც აუცილებელი პირობა), ხოლო ჰიდროქსილის ჯგუფის მიმართ პარა- ან ორთო- მდგომარეობაში – აზო ( $-N=N-$ ) ჯგუფის მეშვეობით ერთი ან ორი ნიტროჯგუფის შემცველი ბენზოლის ბირთვი. ასეთი ალდეჰიდის სტრუქტურული ჩონჩხი შემდეგი სახით შეიძლება წარმოვიდგინოთ:



სქემა 3.

ეს ალდეჰიდები შეიძლება განვიხილოთ როგორც უმარტივესი აზოსაღებარის – აზობენზოლის წარმოებულები. აქედან გამომდინარე, ამ ნაერთების სინთეზისთვის ძირითადი რეაქცია არის აზოშეუღლება.

აზოკომპონენტებად ვიყენებდით ორთო-ოქსარომატულ ალდეჰიდებს: როგორცაა, სალიცილის ალდეჰიდი ( $T_{\text{დუღ}}=196-197^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{დუღ.ლიტ.}}=196,5^{\circ}\text{C}$ ), ორთო-მეთოქსი სალიცილის ალდეჰიდი(ორთო-ვანილინი) ( $T_{\text{დუღ}}=45,5^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{დუღ.ლიტ.}}=45,5^{\circ}\text{C}$ ), 2,4-დიჰიდროქსიბენზალდეჰიდი (რეზორცილის ალდეჰიდი) ( $T_{\text{დუღ}}=135^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{დუღ.ლიტ.}}=135^{\circ}\text{C}$ ), 3-ნიტროსალიცილის ალდეჰიდი ( $T_{\text{დუღ}}=106-107$ ,  $T_{\text{დუღ.ლიტ.}}=108-109^{\circ}\text{C}$ ). 5-ნიტროსალიცილის ალდეჰიდთან რეაქცია არ წავიდა.

დიაზოკომპონენტების მისაღებად ვიყენებდით პარა-ნიტროანილინს და 1-ამინო-2,4-დინიტრობენზოლს.

პარა-ნიტროანილინის დადიაზოტირებას ვატარებდით  $\text{NaNO}_2$ -ით, ჭარბი (2,5მოლი)  $\text{HCl}$ -ით ყინულის არეში [9].

1-ამინო-2,4-დინიტრობენზოლის დადიაზოტირებას ვატარებდით კონც.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,84$ ) არეში,  $20^{\circ}\text{C}$ -ზე შემდგომი ყინულით განზავებით [9].

აზოშეუღლების რეაქციებს ვატარებდით ძირითადად ტუტე არეში  $\text{pH}=7-9$ . თითოეული რეაქცია მოითხოვდა ინდივიდუალურ მიდგომას (ტემპერატურა, გამხსნელი, ჭარბი მჟავას განეიტრალება და სხვ.), რაც დაწვრილებით აღწერილია ექსპერიმენტულ ნაწილში. (იხ. დანართი 1.1.)

როგორც აზობენზოლის წარმოებულებს, ასევე მიღებულ ნაერთებსაც ახასიათებს ფოტოქრომია და აზო-ჰიდრაზო ტაუტომერია. ფოტოქრომიაზე ამჯერად ყურადღება არ გავგიმახვილებია, ხოლო აზო-ჰიდრაზო ტაუტომერიამ დაგვანტერესა იმის გამო, რომ პროექტის შემდეგი ეტაპების განხორციელება დიდად არის დამოკიდებული ტაუტომერულ გადასვლებზე, რომლებიც თავის მხრივ დამოკიდებულია არის  $\text{pH}$ -ზე, გამხსნელის ბუნებაზე და ნაერთში ჩამნაცვლებლის ბუნებასა და პოზიციაზე. კერძოდ, როცა  $\text{pH}>6$  შთანთქმის მაქსიმუმები წანაცვლებულია მოკლე ტალღებისკენ (390–425nm), ხოლო როცა  $\text{pH}<6$  მაშინ შთანთქმის მაქსიმუმები ინაცვლებს უფრო გრძელი ტალღებისკენ (400–500nm).

როგორც აღვნიშნეთ, საღებარის ჰიდრაზონული და აზოფორმები მგრძნობიარეა გამხსნელის მიმართ. კერძოდ, თუ გამხსნელი წარმოქმნის სამგანზომილებიან სტრუქტურას, მაშინ ჭარბობს ჰიდრაზონული ფორმა, ხოლო თუ გამხსნელი წარმოქმნის ორგანზომილებიან ან არასტრუქტურირებულ ფორმას ჭარბობს აზო-ფორმა. ეს მოვლენა უფრო გამოკვეთილია დინიტროწარმოებულების შემთხვევაში. მაგ., 5-(1'-აზო-2',4'-დინიტროფენილ) სალიცილის ალდეჰიდის შთანთქმის მაქსიმუმი ეთანოლში არის 413nm, ხოლო აცეტონში - 412nm და 570nm. აქ სპექტრში ჩანს როგორც აზო- ასევე ჰიდრაზო ფორმა, თუმცა წონასწორობა მეტწილად გადახრილია ჰიდრაზო ფორმისკენ.

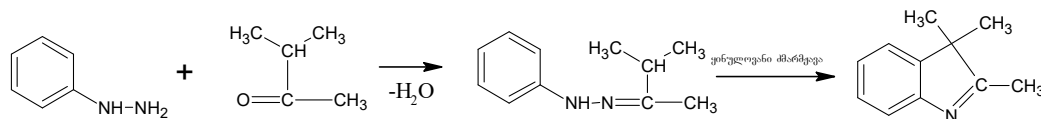
ასეთივე სურათია 5-(1'-აზო-2',4'-დინიტროფენილ) ორთოვანილინის შემთხვევაშიც, შთანთქმის მაქსიმუმი ეთანოლში არის 417nm, ხოლო აცეტონში 391nm და 573nm.

ყოველივე ზემოთქმული გავითვალისწინეთ პროექტის შემდგომი ეტაპისთვის, რადგან სპიროპირანს მოგვეცემა მხოლოდ აზო-ფორმა, რომელიც შეიცავს ჰიდროქსილის ჯგუფს ალდეჰიდთან ორთო-მდგომარეობაში, ხოლო ჰიდრაზოფორმის ქინოიდური სტრუქტურა სპიროპირანს არ მოგვეცემა.

გასათვალისწინებელია ის ფაქტიც, რომ წონასწორული აზო-ჰიდრაზო სისტემა გამოსადეგია შემდგომი სინთეზებისთვისაც, რადგან რეაქციაში შესული აზო-ფორმა არღვევს წონასწორობას (ლე-შატელიეს პრინციპი) და რეაქცია ბოლომდე წავა.

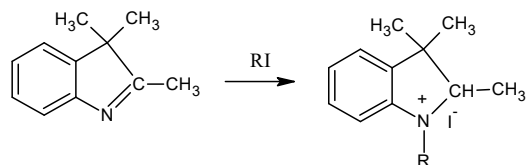
სპიროპირანების მოლეკულა პირობითად შეიძლება წარმოდგენილ იქნას ორი, ქრომენული და ინდოლინური ნაწილების სახით, მათი მიღებაც პრაქტიკულად ასეც ხდება. წინასწარ განსაზღვრული, სათანადო ფუნქციონალური ჯგუფების შემცველ ქრომენულ და ინდოლინურ ფრაგმენტებს ასინთეზებენ ცალ-ცალკე და შემდეგ სათანადო პირობებში შესაბამისი მექანიზმით ხდება მათი შერწყმა-შეკავშირება.

ფართო არჩევანის უზრუნველსაყოფად დავამუშავეთ ქრომენული ნაწილის ასაგები აზოშეუღლებული ო-ოქსიარომატული ალდეჰიდების მიღების მეთოდები და მივიღეთ მათი საკმაო რაოდენობა. ჩვენი მიზნებისთვის საჭიროა ინდოლინური ნაწილის ერთ-ერთი კომპონენტის 2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის სინთეზი, რომელიც აღწერილია ლიტერატურაში [10], საჭიროებს დიდ დროს და დანახარჯებს (აბსოლუტური სპირტი, უწყლო თუთიის ქლორიდი და ა.შ), ამიტომ ჩვენ გამოვიყენეთ ჩვენს მიერ შემუშავებული უფრო მარტივი და იაფი გზა [11]: ციკლიზაცია ჩავატარეთ ყინულოვან ძმარმჟავაში და სათანადო დამუშავების შემდეგ გამოვყავით 2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინი:



სქემა 4.

მეთილიოდიდი მცისიერად შედის რეაქციაში აღნიშნულ ფუძესთან შესაბამისი იოდიდის წარმოქმნით, ხოლო ბუტილიოდიდთან რეაქცია ხანგრძლივია და უფრო მაღალ ტემპერატურას მოითხოვს.

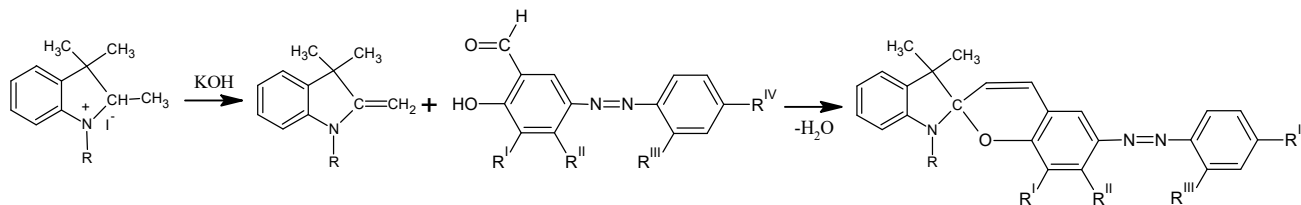


1. R= -CH<sub>3</sub>
2. R= -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

სქემა 5.

მიღებული მარილები 5% KOH-ის თბილი ხსნარით დამუშავების შემდეგ ადვილად გადადის ორმაგკავშირიან ფუძეებში, რომელთა კონდენსაციით შესაბამის ალდეჰიდებთან წარმოიქმნება სპიროპირანები.

ზოგადი სქემა ასეთია:

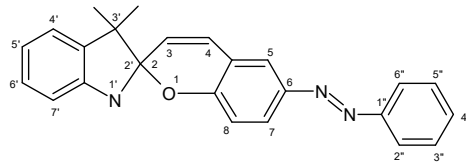


სქემა 6.

სადაც R შეიძლება იყოს -CH<sub>3</sub> ან -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, ხოლო R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup>, R<sup>IV</sup>; სხვადასხვა კომბინაციებში შეიძლება იყოს -H; -OCH<sub>3</sub>; -OH; -NO<sub>2</sub>.

მიღებული სპიროპირანები არის მუქი ყავისფერი, მწვანე ან წითელი ფერის კრისტალები, რომლებიც სხვადასხვა გამხსნელებში იძლევა განსხვავებულ შეფერვას.

შესწავლილი იქნა მიღებული სპიროპირანების ელექტრონული სპექტრები სხვადასხვა გამხსნელებსა და პოლიმერულ მატრიცებში. ზოგიერთ მათგანს აღმოაჩნდა ფოტოქრომული თვისებები ოთახის ტემპერატურაზე, რაც განსაკუთრებით საინტერესოა კვლევის თვალსაზრისით. ამ მიზნით შესწავლილია შემდეგი ახალი ჰიბრიდული სპიროპირანების თვისებები:



სქემა 7.

**SP1**- 8-ნიტრო-6-[(4"-ნიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-დიმეთილინდოლინი;

**SP2** -8-მეთოქსი-6-[(2",4"-ნიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-დიმეთილინდოლინი;

**SP3**- 7-ჰიდროქსი-6-[(2",4"-ნიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმეთილინდოლინი.

ჰიბრიდული ნაერთების ფოტოქრომულ გარდაქმნებზე დაკვირვებას ვაწარმოებდით ეთანოლისა და ტოლუოლის ხსნარებში შთანთქმის ელექტრონული სპექტრების საშუალებით. სპექტრების გადაღება ხდებოდა ოპტიკურ-ბოჭკოვანის სპექტრომეტრით AvaSpec-2048.

**SP1**-ის შესწავლისას აღმოჩნდა, რომ თერმოდინამიკურ წონასწორობაში მოსული ორივე ხსნარი შეფერილია. სპექტრზე (დანართი 2, სურ.1) ჩანს აზობენზოლისა და სპიროპირანის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები. ორივე გამხსნელში სპექტრი ბატოქრომულადაა წანაცვლებული მოდელურ ნაერთებთან (აზობენზოლი და სპიროპირანი) შედარებით. აღმოჩნდა, რომ ორივე გამხსნელში თერმოდინამიკური წონასწორობა უფრო მაღლა მდებარეობს, ვიდრე ფოტოქიმიური -  $K_T > K_{Ph}$ . ამაზე მეტყველებს ის ფაქტი, რომ ხსნარი ნაწილობრივ უფერულდება როგორც ხილული, ასევე ულტრაიისფერი დასხივებით ორივე გამხსნელში. შეიმჩნევა მსგავსება ჰიბრიდულ სპიროპირანსა და დინიტროწარმოებულ სპიროპირანს შორის - დინიტროწარმოებული სპიროპირანის ხსნარში თერმოდინამიკურ წონასწორობაში შეფერილია,  $K_T > K_{Ph}$ , უფერულდება როგორც ხილული, ასევე ულტრაიისფერი სინათლით, თუმცა განსხვავებით ჰიბრიდულისგან, ხილული სინათლე სრულად აუფერულებს. განსაკუთრებით საინტერესო აღმოჩნდა ჰიბრიდული ნაერთი **SP1**-ის ფოტოქრომულ გარდაქმნებზე დაკვირვება მყარ პოლიმერულ მატრიცაში. პოლიმეთილმეტაკრილატის (PMMK) ფირში ხდებოდა ჰიბრიდული ნაერთის სრული გაუფერულება (დანართი 2, სურ.2). თერმოდინამიკურ წონასწორობაში ფირი ოდნავ შეფერილია. UV სინათლით ფოტონდუცირებისას, სადაც ჰიბრიდული ნაერთის ორივე ფრაგმენტს აქვს შთანთქმა ერთი და იგივე უბანში (300 – 400 ნმ), ორივე ფრაგმენტის შესაბამისი პიკი გაიზარდა. აზობენზოლის პიკმა განიცადა ბატოქრომული წანაცვლება - აზობენზოლის ფოტოქრომი ვლინდება UV დასხივებით ტრანს იზომერის გადასვლით ცის იზომერში, რომელსაც თან სდევს შთანთქმის ზოლის ჰიპსოქრომული გადაადგილების ნაცვლად ბატოქრომული წანაცვლება, რაც ორი ერთმანეთის საწინააღმდეგოდ მიმდინარე პროცესის  $\pi \rightarrow \pi^*$  და  $n \rightarrow \pi^*$  გადასვლების ჯამური ეფექტია. დაკვირვებით სიბნელეში მიმდინარე თავისთავადი გაუფერულების - რელაქსაციის პროცესს, ორივე ფრაგმენტისთვის დამახასიათებელი პიკი ერთნაირად მცირდება - აღდგება თერმოდინამიკური წონასწორობა. შეფერილი ფორმის ხილული სინათლით ფოტონდუცირებისას, სადაც მხოლოდ სპიროპირანის მეროციანინული ფორმა შთანთქავს, ხდება მეროციანინული ფორმის შესაბამისი შთანთქმის პიკის სიმაღლის დაწევა თერმოდინამიკური წონასწორობის შესაბამისი პიკის ქვემოთ. მიუხედავად იმისა,

რომ აზობენზოლის ფრაგმენტს ამ უბანში შთანთქმა არა აქვს და მისი ფოტონდუცირება ამ სინათლით ვერ მოხდებოდა, მისი შესაბამისი პიკის სიმაღლეც შემცირდა, რაც ცალსახად მეტყველებს იმაზე, რომ მოხდა შეუღლება და ჰიბრიდულ მოლეკულას გაუჩნდა საერთო ელექტრონული ღრუბელი. სპექტრული მონაცემები გვაძლევს საფუძველს დავასკვნათ, რომ  $K_{PhUV} > K_T > K_{PhVis}$ , სადაც  $K_{PhUV}$  და  $K_{PhVis}$  არის UV და ხილული სინათლით ფოტონდუცირებული ფოტოქიმიური წონასწორობის მუდმივები შესაბამისად;  $K_T$  არის თერმოდინამიკური წონასწორობის მუდმივა.

მოლეკულის მოდიფიცირების შემდეგი ეტაპი იყო 8-მდგომარეობაში მეთოქსი ჯგუფის ჩანაცვლებით მიღებული ჰიბრიდული მოლეკულა - **SP2**. მოდელურ ნაერთში მეთოქსი ჯგუფის არსებობა მნიშვნელოვნად ზრდის ფოტონდუცირებული ფორმის გაუფერულების სიჩარეს. ამ ჯგუფის გარეშე სპიროპირანისთვის (ნიტრო, TSB)  $K_{B-A}$  (ეთანოლში) =  $6.3 \cdot 10^{-4}$ , ტოლუოლში  $4.7 \cdot 10^{-2}$ , ხოლო მოდელურში (ნიტრომეტოქსი) შესაბამისად  $6.9 \cdot 10^{-3}$ ,  $1.8 \cdot 10^{-2}$ . ეთანოლში მოდელური სპიროპირანის რელაქსაციის სიჩქარე ერთი რიგით აღემატება TSB-ს რელაქსაციის სიჩქარეს. ნიტრომეტოქსი წარმოებული სპიროპირანების გაუფერულება ეთანოლში, ტოლუოლში და მყარ გამხსნელებში ხილული სხივებით არ ხდება. სილიკაგელზე ადსორბციისას კი გაუფერულება შესაძლებელია როგორც ულტრაიისფერი, ასევე ხილული სინათლით. ფოტონდუცირებული ფორმის შთანთქმის ზოლი - ნიტრო, TSB-თან შედარებით ბატოქრომულადაა წანაცვლებული 540- და 565ნმ-მდე ეთანოლში, 600-დან 607-მდე ტოლუოლში. ჰიბრიდულ სპიროპირანში, ქრომენულ ნაწილში აქცეპტორულ ჩანაცვლებელს სავარაუდოდ უნდა შეემცირებინა რელაქსაციის სიჩქარე და უფრო მგრძობიარე გაეხადა ხილული სინათლის მიმართ. ჰიბრიდული ნაერთის **SP2** კვლევისას აღმოჩნდა, რომ ნაერთი თერმოდინამიკურ წონასწორობაში შეფერილია როგორც ეთანოლში, ასევე ტოლუოლში (დანართი 2.2, სურ.3).

7-მდგომარეობაში OH ჯგუფის შეყვანამ მიღებული ჰიბრიდული მოლეკულის **SP3** ფოტოქრომული თვისებები მნიშვნელოვნად არ შეცვალა (დანართი 2.2, სურ.4).

როგორც მოსალოდნელი იყო აღნიშნული სპიროპირანები ნაკლებად ხსნადია, ვიდრე მათი არაშეუღლებული ანალოგები. ამიტომ მივიღეთ N-ტეტრადეცილ და N-ოქტადეცილწარმოებული სპიროპირანები.

N-ტეტრადეცილიოდიდი და N-ოქტადეცილიოდიდეები მივიღეთ შესაბამის სპირტებზე წითელი ფოსფორის და იოდის მოქმედებით.

ზემოთ აღწერილი იოდმარილებისგან განსხვავებით ფიშერის ფუმის კვატერნიზაციას შესაბამისი იოდალკილებით ვატარებდით აცეტონიტრილის არეში. (იხ. დანართი 3.1.)

აღნიშნულ მარილებს ვამუშავებდით 5% KOH-ის თბილი ხსნარით, რის შედეგადაც წარმოიქმნებოდა ორმაგკავშირიანი ფუმები, რომელთა კონდენსაციით შესაბამის ალდეჰიდებთან ვიღებდით სპიროპირანებს.

მიღებული სპიროპირანები არის სხვადასხვა ფერის ფისისებრი ნივთიერებები, რომლებიც არ კრისტალდება და სხვადასხვა გამხსნელებში იღებს სხვადასხვა ფერს. რადგანაც აღნიშნულ რეაქციებში მორეაგირე კომპონენტების და სარეაქციო არის გათვალისწინებით შეუძლებელია პოლიმერიზაცია ანუ შეფისვა უნდა ვივარაუდოთ, რომ გამოყოფილი ნივთიერებები (შემაგრებული ზეთები) არის ინდივიდუალური სპიროპირანები, რაც დასტურდება ქიმიური ანალიზით და მათი ელექტრონული შთანთქმის სპექტრებით.

რადგანაც N პოზიციაში  $-CH_3$  და  $-C_4H_9$  შემცველი შესაბამისი სპიროპირანები წარმოადგენს კრისტალებს, ხოლო მიღებული სპიროპირანები ფისისებრი ნივთიერებებია უნდა ვიგულისხმოთ, რომ ეს გამოწვეულია რადიკალის დაგრძელებით. ამის დასადასტურებლად დამატებით მივიღეთ N პოზიციაში  $-C_{13}H_{27}$  შემცველი სპიროპირანი, რისთვისაც საჭირო გახდა შესაბამისი იოდალკილის და სათანადო ფუმის იოდიდის მიღება. რადგანაც მიღებული სპიროპირანიც ასევე ფისისებრია, აღნიშნული მოვლენა გამოწვეულია რადიკალის დაგრძელებით. (იხ. დანართი 3.1.)

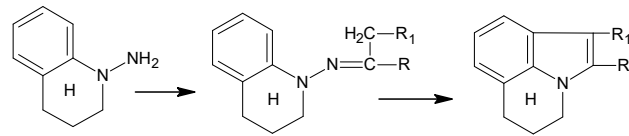
შევისწავლეთ ფისისებრი ნივთიერებების შთანთქმის სპექტრები პოლარულ (სპირტი) და არაპოლარულ (ტოლუოლი) გამხსნელებში (იხ. დანართი 3.2, სურ.1-9). მიღებული სპექტრების შედარებამ მოკლერადიკალიანი ანალოგების შესაბამის სპექტრებთან გვაჩვენა, რომ შთანთქმის ზოლების მდებარეობა თითქმის უცვლელია. სპექტრების



იდენტურობა მოსალოდნელი იყო, რადგან შთანთქმის პროცესი მიმდინარეობს მოლეკულის ლიოფილური ნაწილის კვანტურ ოსცილატორში. ალკილის რადიკალის სიგრძე გავლენას არ ახდენს შთანთქმაზე, თუმცა კორელაციაშია ნივთიერების ხსნადობასთან, ლობის ტემპერატურასთან. რელაქსაციის მაღალი სიჩქარეების გამო, ფოტოქრომული გარდაქმნები ოთახის ტემპერატურაზე არ დაიკვირვება.

სპიროქრომენების ფოტოქრომულ თვისებებზე, გარდა მთელი რიგი ჩამნაცვლებლებისა სხვადასხვა პოზიციაში, დიდ გავლენას ახდენს აგრეთვე ჩამნაცვლებლები პიროლინის ბირთვის აზოტთან. ამ პოზიციაში ნახშირწყალბადის რადიკალებში გაზრდა შესაძლებელს ხდის ფოტოქრომიას კრისტალურ მდგომარეობაში, ხოლო ფენილის რადიკალი იწვევს შეფერილი ფორმის თავისთავადი გაუფერულების სიჩქარის ზრდას და სპექტრის ხილულ უბანში შთანთქმის მაქსიმუმის წანაცვლებას გრძელი ტალღებისკენ [12]. ჩვენ მიზანშეწონილად ჩავთვალეთ პიროლის ბირთვის აზოტის ატომი „დაგვეფიქსირებინა“ დამატებით ციკლურ ფრაგმენტში ჩართვით. ამ მიზნებისთვის ამოსავალ პროდუქტად გამოვიყენეთ 1,2,3,4-ტეტრაჰიდროქინოლინი.

1-ამინოტეტრაჰიდროქინოლინისა და მეთილეთილკეტონის, მეთილბუტილკეტონის, ფენილაცეტონისა და დიმეთილციკლოპექსანონის გამოყენებით ა.ი. კოსტმა თანამშრომლებთან ერთად [13, 14] მიიღო შემდეგი ტიპის ნაერთები:

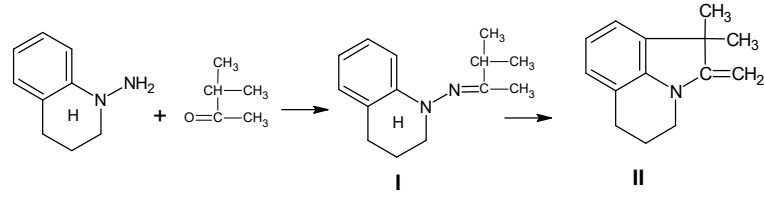


სქემა 8.

სადაც, R და R<sub>1</sub> აღებული კეტონების შესაბამისი რადიკალებია.

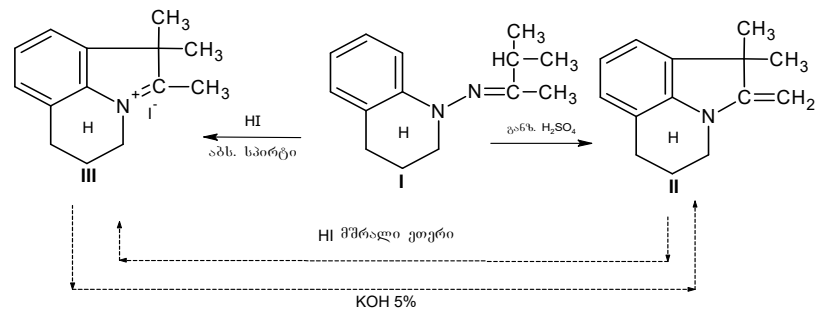
ამ ტიპის ნაერთები სპიროქრომენების მისაღებად ჩვენ არ გამოგვადგებოდა, რადგან მათგან ფიშერის ფუძის ანალოგების მიღება გაძნელებულია ან თითქმის შეუძლებელი.

სასურველი მიზნის მისაღწევად ჩვენ ავიღეთ ისეთი კეტონი, რომელსაც კარბონილის ჯგუფთან α-მდგომარეობაში აქვს ნახშირბადის მესამეული ატომი. აღმოჩნდა, რომ მეთილიზოპროპილკეტონი 1-ამინოტეტრაჰიდროქინოლინთან იძლევა ჰიდრაზონს, რომელიც განზავებულ გოგირდმჟავას არეში წარმოქმნის 1,7-პროპან-2-მეთილენ-3,3-დიმეთილინდოლინს.



სქემა 9.

მიღებული ნაერთის მშრალ ეთერში იოდწყალბადით დამუშავებით მივიღეთ მეოთხეული მარილი. იგივე მარილი მივიღეთ შესაბამის ჰიდრაზონზე(I) აბსოლუტური სპირტის არეში კონცენტრირებული იოდწყალბადმჟავის (d=1,9) ურთიერთქმედებით. ამ გზით მიღებული მეოთხეული მარილი ტუტე არეში იძლევა ზემოაღწერილ ფუძეს, 1,7-პროპან-2-მეთილენ-3,3-დიმეთილინდოლინს(II). მარილთა ნიმუშების ნარევი დეპრესიას არ იძლევა. ეს გარდაქმნები სქემატურად ასე შეიძლება გამოვსახოთ:

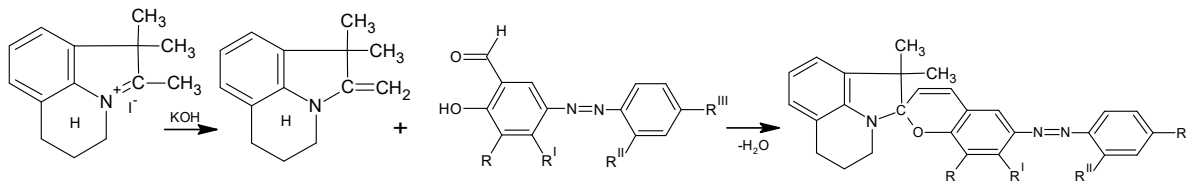


სქემა 10.

1,7-პროპან-2-მეთილენ-3,3-დიმეთილინდოლინი (II) ფიშერის ფუძის მსგავსად, არამდგრადია, იჟანგება და იღებს წითელ შეფერვას. ინტენსიური შთანთქმის ზოლები ინფრაწითელ უბანში (1650 და 3100 სმ<sup>-1</sup>) ორმაგი ბმის არსებობაზე მიუთითებს. ელექტრონული სპექტრები თითქმის თანხვედრილია ფიშერის ფუძის ელექტრონულ სპექტრებთან (210 და 286 ნმ). ფუძის არამდგრადობის გამო იგი გადაგყავდა მეოთხეულ მარილში(III) და აქედან ფუძის გამოყოფას ვახორციელებდით უშუალოდ სპიროპირანის სინთეზის დროს. (იხ. დანართი 4.1).

აღნიშნულ მარილს(III) ვამუშავებდით 5% KOH-ის თბილი ხსნარით, რის შედეგადაც წარმოიქმნებოდა ორმაგკავშირიანი ფუძე(II), რომლის კონდენსაციით შესაბამის ალდეჰიდებთან ვიღებდით სპიროპირანებს.

ზოგადი სქემა ასეთია:



სქემა 11.

სადაც, R, R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup> სხვადასხვა კომბინაციებში შეიძლება იყოს -H, -OCH<sub>3</sub>, -OH, -NO<sub>2</sub>.

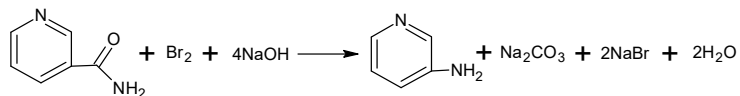
მიღებული სპიროპირანები არის მუქი ფერის მაღალღებადი კრისტალური ნივთიერებები, რაც განპირობებულია პიროლის ბირთვის აზოტის ატომის ხისტ სტრუქტურაში ჩასმით. სპიროპირანების ხსნარები სხვადასხვა გამხსნელებში სხვადასხვა ფერისაა.

შესწავლილია მიღებული სპიროპირანების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები (ღებობის ტემპერატურა, ხსნადობა და სხვ.) შთანთქმის ელექტრონული სპექტრები და ზოგიერთი მათგანის ფოტოქრომული გარდაქმნები სპექტრის ხილულ უბანში. (იხ. დანართი 4.1).

სპექტრებიდან ჩანს, რომ UV უბანში არსებული პიკები შეესაბამება ჰიბრიდული ნაერთის სპიროპირანის ინდოლინური ფრაგმენტის და აზობენზოლის შთანთქმას, ხოლო ხილულ უბანში – მთლიანად მეროციანინული ფორმის შთანთქმას. თერმოდინამიკური წონასწორობის დარღვევა შესაძლებელია როგორც ხილული, ასევე UV სინათლით. ორივე შემთხვევაში ფოტოქიმიური წონასწორობა თერმოდინამიკურ წონასწორობაზე დაბლა მდებარეობს.

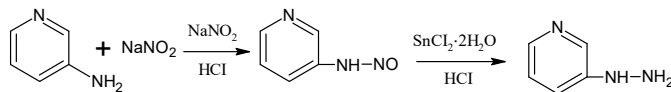
ბუნებაში გავრცელებულ ორგანულ ნაერთებს, რომელთა უმრავლესობა ბიოლოგიურად აქტიურია, საფუძვლად უდევს ინდოლის ჯგუფი. არანაკლებ გავრცელებულია და სინთეზურადაც მიიღება აზაინდოლის შემცველი პრეპარატები. აქედან გამომდინარე, აზაინდოლი, ინდოლის მსგავსად, შეიძლება საინტერესო ყოფილიყო, როგორც ფოტოქრომების ერთ-ერთი შემადგენელი. რაც დადასტურდა ჩვენს მიერ პირველად სინთეზირებული აზაინდოლინური სპიროპირანებით [15]. თავისთავად ლოგიკურიც იყო მიმდინარე გრანტიში მიგველო აზაინდოლის შემცველი ჰიბრიდული სპიროპირანები.

აღნიშნული მიზნის მისაღწევად აუცილებელია 1,2,3,3-ტეტრამეთილ-4-აზაინდოლინინის იოდიდის მიღება, რომლის სინთეზი ხორციელდება შემდეგი სქემის მიხედვით.



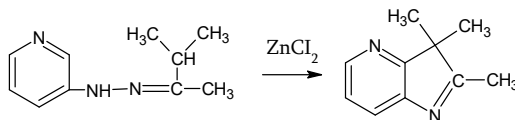
სქემა 12.

მიღებული ამინი ნიტროზირდება და აღდგება კალის ქლორიდით:



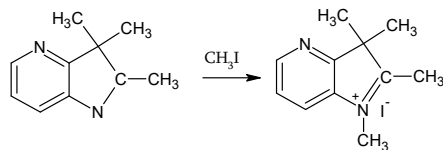
სქემა 13.

3-ჰიდრაზინოპირიდინის მეთილიზოპროპილკეტონთან კონდენსაციით და მიღებული ჰიდრაზონის ციკლიზაციით უწყლო  $\text{ZnCl}_2$ -ის თანაობისას მიიღება 2,3,3-ტრიმეთილ-4-აზაინდოლინინი [16]:



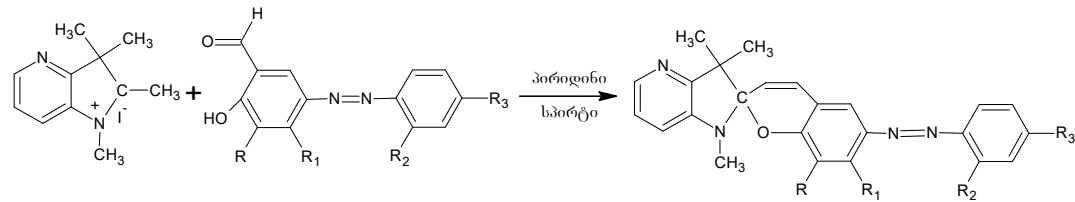
სქემა 14.

მიღებული აზაინდოლინინის კვატერნიზაცია ხდება მეთილიოდით და მიიღება სამიზნე პროდუქტი, 1,2,3,3-ტეტრამეთილ-4-აზაინდოლინინის იოდიდი:



სქემა 15.

რადგანაც აღნიშნული იოდიდის ტუტით დამუშავებისას წყალში კარგად ხსნად ფუძესთან ერთად გამოიყოფა ფუძის კრისტალჰიდრატი, ამ შემთხვევაში გამოუსადეგარია სპიროპირანის მიღების საყოველთაოდ მიღებული ხერხი. ამიტომ ჩვენ გამოვიყენეთ ამ ხერხის სახეცვლილება. რეაქციას ვატარებდით პირიდინის არეში რამდენიმე წვეთი პიპერიდინის თანაობისას:



სქემა 15.

სადაც R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> შეიძლება იყოს -H, -OH, -OCH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> სხვადასხვა კომბინაციით.

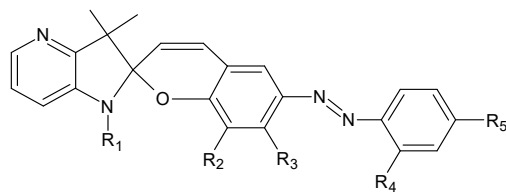
მიღებული სპიროპირანები არის სხვადასხვა ფერის კრისტალური ნივთიერებები. სპიროპირანის ხსნარები ორგანულ გამხსნელებში სხვადასხვა ფერისაა, რასაც განაპირობებს გამხსნელის რაობა (პოლარობა, ინდიფერენტულობა, pH და სხვ.)

შესწავლილია მიღებული სპიროპირანების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები (ლღობის ტემპერატურა, ხსნადობა და სხვ.), შთანთქმის ელექტრონული სპექტრები და მათი ფოტოქრომული გარდაქმნები სპექტრის ხილულ უბანში.

საანგარიშო პერიოდში გრძელდებოდა სამუშაოები, რომელიც ფოკუსირებული იყო სპიროპირანისა და აზობენზოლის ბაზაზე გაუმჯობესებული თვისებების მქონე ჰიბრიდული ფოტოქრომული ნაერთების შექმნაზე. სინთეზირებულია ჰიბრიდული ნაერთები აზაინდოლინური სპიროპირანების (SP<sub>4NI</sub>) შერწყმით აზობენზოლთან (AZ).

SP<sub>4NI</sub> - ინდოლინის ანალოგებისგან განსხვავდება ინდოლინურ ნაწილის 4' მდგომარეობაში აზოტის ატომის არსებობით, რომელიც მოლეკულას ანიჭებს შემდეგ თვისებებს: 1) თერმოდინამიკური წონასწორობა გადახრილია შეუფერავი ფორმისკენ, ანუ ბოლოდროინდელი კლასიფიკაციით „დადებითი“ ფოტოქრომიით ხასიათდება (თუ თერმოდინამიკურად ნაკლებ მდგრადი ფორმა შეფერილია, საქმე გვაქვს „დადებით“, ხოლო საწინააღმდეგო შემთხვევაში „უარყოფით“ ფოტოქრომიასთან) და შემცირებულია ფოტონდუცირებული ფორმის სიცოცხლის ხანგრძლივობა; 3) ორჯერ უფრო მგრძობიარეა ულტრაიისფერი სინათლის მიმართ.

ასეთი მოლეკულის შერწყმით აზობენზოლთან მიიღება ჰიბრიდული მოლეკულა SP<sub>4NI</sub> AZ, რომელსაც აქვს დაგრძელებული შეუღლებული სისტემა, რასაც თან სდევს შეფერილი ფორმის შთანთქმის ზოლის ბატოქრომული წანაცვლება.



1.  $R_1=CH_3$ ;  $R_2=R_3=NO_2$ ;  $R_4=R_5=H$ ;
2.  $R_1=CH_3$ ;  $R_2=OCH_3$ ;  $R_3=H$ ;  $R_4=R_5=NO_2$ ;
3.  $R_1=CH_3$ ;  $R_2=H$ ;  $R_3=OH$ ;  $R_4=R_5=NO_2$ ;
4.  $R_1=CH_3$ ;  $R_2=R_3=R_4=H$ ;  $R_5=NO_2$ .

### სქემა 16.

ყველა სინთეზირებულ სპიროპირანს ახასიათებს ფოტოქრომული თვისებები. ნაერთის 1 ეთანოლხსნარში, ოთახის ტემპურატურაზე, შთანთქმის სპექტრზე დაიკვირვება 2 პიკი 451 ნმ და 555 ნმ (იხ. დანართი 5.2. სურ.1) გრძელტალღოვანი ეკუთვნის სპიროპირანს, მოკლეტალღოვან შთანთქმის ზოლში მოქცეულია აზობენზოლის გრძელტალღოვანი და სპიროპირანის მოკლეტალღოვანი უბნები. წონასწორობაში მყოფ ხსნარზე ულტრაიისფერი სინათლის ზემოქმედება (ფილტრი  $YFC -1$ ) იწვევს ორივე პიკის დადაბლებას, მათ შორის თანაფარდობის დარღვევას და მოკლეტალღოვანი პიკის ჰიპსოქრომულ წანაცვლებას 451 ნმ-დან 400 ნმ-მდე, რაც სავარაუდოდ აიხსნება ამ ზოლში სპიროპირანის წილის შემცირებით. ხსნარზე ანალოგიურ ზემოქმედებას ახდენს ხილული სინათლეც (ფილტრი  $ЖС-16$ ). ამის შედეგად ვასკვნიტ, რომ ნაერთმა გამოავლინა ინვერსიული ფოტოქრომია. იგივე ნაერთი არაპოლარულ გამხსნელში (ტოლუოლში), თერმოდინამიკურ წონასწორობაში ასევე შეფერილია, თუმცა სპიროპირანის შესაბამისი შთანთქმის ზოლი (628 ნმ) ბევრად დაბალია აზობენზოლის შთანთქმის ზოლზე (401 ნმ) (იხ. დანართი 5.2. სურ.2). შეუღლებით გამოწვეული სპიროპირანის შთანთქმის ზოლის ბატოქრომული წანაცვლება დაახლოებით 25 ნმ-ს შეადგენს, მაშინ როდესაც ეთანოლში ეს სიდიდე მხოლოდ 10 ნმ-ია.

ნაერთის 2 ეთანოლხსნარში, შეუღლების შედეგად გამოწვეული ბატოქრომული წანაცვლება შეადგენს თითქმის 100 ნმ-ს (იხ. დანართი 5.2. სურ.3). ტოლუოლში სპიროპირანის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი ძალიან დაბალია (იხ. დანართი 5.2. სურ.4).

განსაკუთრებით საინტერესო აღმოჩნდა ნაერთის 3 ეთანოლხსნარი. თერმოდინამიკური წონასწორობისას სპექტრზე დაიკვირვება შთანთქმის სამი ზოლი 404 ნმ, 485 ნმ, 637 ნმ. სპიროპირანის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი ბატოქრომულად წანაცვლებულია 90 ნმ-ით (იხ. დანართი 2 სურ.5), ტოლუოლში კი ჩანს მხოლოდ აზობენზოლის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი (იხ. დანართი 5.2. სურ.6).

ნაერთის 4 თვისებები, როგორც მოსალოდნელი იყო, ნაერთის 1 თვისებების ანალოგიურია, რადგან ეს ორი ნაერთი განსხვავდება მხოლოდ ნიტროჯგუფის მდებარეობით მოლეკულის მარჯვენა ფრაგმენტში (იხ. დანართი 5.2. სურ.7,8).

ყველა შესწავლილ ნაერთში ორივე ფოტოქრომული ფრაგმენტის - სპიროპირანისა და აზობენზოლის ელექტრონული ღრუბლის გაერთიანებაზე მეტყველებს ის ფაქტი, რომ თერმოდინამიკური წონასწორობიდან სპიროპირანული ფრაგმენტის ფოტოინდუცირებას სინქრონულად თან სდევს აზობენზოლის ფრაგმენტის რეაგირება.

### დასკვნები:

- დადგენილია, რომ ორთოოქსიარომატული ალდეჰიდები შედის აზოშეუღლების რეაქციაში ნიტრო- და დინიტროფენილ აზომარილებთან, ისე რომ ალდეჰიდის და ჰიდროქსილის ჯგუფი რჩება უცვლელი, რაც როგორც სპირონაერთების ასევე რთული აზოსაღებარების მიღების საშუალებას იძლევა. შეუღლება ხდება ჰიდროქსილის ჯგუფის მიმართ მხოლოდ პარა- მდგომარეობაში.

- აღნიშნული ალდეჰიდები შედის კონდენსაციის რეაქციაში ფიშერის ფუძის ჰომოლოგებთან და მათ მარილებთან ჰიბრიდული (ორი ფოტოქრომული ჯგუფის შემცველი) სპიროპირანების წარმოქმნით.
- სინთეზირებული იქნა როგორც N-მეთილ-, N-ბუტილ-, N-ტრიდეცილ-, N-ტეტრადეცილ-, N-ოქტადეცილ-, ასევე 4-აზინდოლინური ჰიბრიდული სპიროპირანები. გრძელი რადიკალის შემცველი ჰიბრიდული ნაერთები ფისისებრი ნივთიერებებია, რომელთა ინდივიდუალობა დადგინდა ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მეთოდებით და ახასიათებს ჰიბრიდული სპიროპირანების ყველა თვისება.
- ყველა მიღებული სპიროპირანის ელექტრონული სპექტრების შთანთქმის ზოლები ხილულ უბანში ბატოქრომულად წანაცვლებულია 10-100ნმ-ით. გამონაკლისს წარმოადგენს 1,7-პროპან-2-მეთილენ-3,3-დიმეთილინდოლინის ნაწარმი სპიროპირანები, რომელთა შთანთქმის ზოლის მაქსიმუმი წანაცვლებულია მხოლოდ 10 ნმ-ით. ეს განპირობებული უნდა იყოს მოლეკულაში ციკლური ფრაგმენტის ჩასმით, რაც ხელს უშლის კონიუგირებული მოლეკულის კოპლანარობას.
- აღნიშნული სპიროპირანებიდან ფოტოქრომია ოთახის ტემპერატურაზე დაიკვირვება 8 პოზიციაში ნიტრო ჯგუფის შემცველ ჰიბრიდულ ნაერთებში.
- ყველა შესწავლილ ნაერთში ორივე ფოტოქრომული ფრაგმენტის - სპიროპირანისა და აზობენზოლის ელექტრონული ღრუბლის გაერთიანებაზე მეტყველებს ის ფაქტი, რომ თერმოდინამიკური წონასწორობიდან სპიროპირანული ფრაგმენტის ფოტოინდუცირებას სინქრონულად თან სდევს აზობენზოლის ფრაგმენტის რეაგირება.

### სამომავლო რეკომენდაციები:

მიუხედავად დამაიმედებელი კვანტურ-ქიმიური გათვლების მონაცემებისა აზომეულღებული ნაერთების ფოტოქრომია უმეტეს შემთხვევაში დაიკვირვება დაბალ ტემპერატურაზე, რაც გამოწვეული უნდა იყოს ელექტრონოაქცეპტორული ჯგუფების დაშორებით სპიროპირანის აქტიური ცენტრთან.

შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ სპიროპირანის ფოტოქრომულ თვისებებზე უარყოფით გავლენას ახდენს აგრეთვე ფოტოქრომიაზე პასუხისმგებელი ქრომენული ნაწილის „დამძიმება“.

ჩვენი აზრით, კარგი იქნება აზოფრაგმენტი ჩართული იქნას მოლეკულის ინდოლინური ნაწილის 5-მდგომარეობაში, რადგან გასხივების დროს შეუღლება ამ შემთხვევაშიც მოხდება და ქრომენულ ნაწილს მეტი თავისუფლების ხარისხი ექნება ფოტოქრომული გარდაქმნებისთვის.

### ლიტერატურა:

1. Photochromism. Molecules and Systems. (H.Dürr, H. Bouas-Laurent Eds.). Elsevier, Amsterdam, 1990;
2. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. (Eds. J. C. Crano, R. Guglielmetti). Vol. 1,2. Plenum Press, New York. 1999-2000;
3. Chem. Rev. 100, №5, Special issue, M. Irie Ed. (2000);
4. R. Guglielmetti. In Photochromism. Molecules and Systems. (Eds. H. Dürr, H. Bouas-Laurent Eds.). P. 314. Elsevier, Amsterdam, 1990;
5. R.C. Bertelson. In Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. (Eds. J. C. Crano, R. Guglielmetti). Vol. 1. P. 11. Plenum Press, New York, 1999;
6. J. Buback, M. Kullmann, F. Langhojer, P. Nuernberger, R. Schmidt, F. Wuerthner, T. Brixner, J. Am. Chem. Soc. 132, 16510 (2010);
7. G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss. Chem. Rev. 100, 1741, (2000);
8. В. И. Минкин. Успехи химии. Т. 82. №1. с. 1-68;
9. Г.Э. Фирц-Давид, Л. Бланже., „Основные процессы синтеза красителей“, М. „Издательство иностранной литературы“, 1957, стр. 223, 224;
10. G. Plancher, Ber., 31, 1498 (1898);

11. მასურაძე ჯ.პ., სადოქტორო დისერტაცია, 150, (1996);
12. Д. П. Майсурадзе. Канд. диссертация, Тбилиси 1968;
13. А.И. Кост, Л. Г. Юдин. Хим. Наука и пром. 2, 800 (1957);
14. А. И. Кост, Л. Г. Юдин, А. И. Терентьев. Ж.О.Х. XXIX, вып. 6, (1949);
15. (Д. П. Маисурадзе и др. ХГС, 1982, №10, С. 1367-1369);
16. (Ficken, G. E., Kendall I. D. I. Chem. Soc., 1961, №2, p. 586).

**7. დამატებითი ინფორმაცია, რომლის გაზიარებაც გსურთ ფონდისათვის**

--

## 8. დანართები

დანართი 1.1

### ოქსიარომატული ალდეჰიდების სინთეზი

#### აზო ჯგუფის შემცველი ალდეჰიდები პარა-ნიტროანილინის და 2,4-დინიტროანილინის ბაზაზე

პარა-ნიტროანილინის ( $T_{\text{ლღ}}=147-147,5^{\circ}\text{C}$ ) ვიღებდით აცეტანილიდის ნიტრირებით ( $T_{\text{ლღ(ლიტ)}}=147-147,5^{\circ}\text{C}$ ) ცნობილი მეთოდიკით. (С. С. Гитис и др. Практикум по органической химии, М. „Высшая школа“, 1991, стр. 113.)

პარა-ნიტროანილინის და 1-ამინო-2,4-დინიტრობენზოლის დადიაზოტირებას ვატარებდით ცნობილი მეთოდიკით. (Г.Э. Фирц-Давид, Л. Бланже., „Основные процессы синтеза красителей“, М. „Издательство иностранной литературы“, 1957, стр. 223, 224).

**1. 5-(1'-აზო-4'-ნიტროფენილ) სალიცილის ალდეჰიდი.** აზოკომპონენტი: მცირე რაოდენობის წყალში გახსნილ 0,4გ NaOH-ის ხსნარს ვამატებდით 1,22გ სალიცილის ალდეჰიდს. წარმოქმნილ თეთრი ფერი ნალექს ვხსნიდით 30–40 მლ წყალში და ვამატებდით 10 მლ პირიდინს და 0,53გ ნატრიუმის კარბონატს (უწყლო მარილზე გადაანგარიშებით). მიღებულ ხსნარს 0–5°C-ზე, მუდმივი მორევის პირობებში, წვეთობით ვამატებდით 1,3გ პარა-ნიტროანილინიდან, 3მლ კონც. HCl-დან და 3მლ წყლიდან და 0,7გ NaNO<sub>2</sub>-დან ახლადმომზადებულ დიაზოკომპონენტს. წარმოქმნილ მოყვითალო ფერის ნალექს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, ვაშრობდით ჰაერზე. ყვითელი ფერის ნივთიერება  $T_{\text{ლღ}}=175-176^{\circ}\text{C}$ , შთანთქმის მაქსიმუმები: ეთანოლში  $\lambda_{\text{max}}=416\text{nm}$ ,  $\lambda_{\text{max}}=424\text{nm}$ , ქლოროფორმში  $\lambda_{\text{max}}=459\text{nm}$ , ბენზოლში  $\lambda_{\text{max}}=472\text{nm}$ .

**2. 5-(1'-აზო-2',4'-დინიტროფენილ) სალიცილის ალდეჰიდი.** აზოკომპონენტი: მცირე რაოდენობის წყალში გახსნილ 1გ NaOH-ის ხსნარს ვამატებდით 2,6მლ (3,05გ) სალიცილის ალდეჰიდს, წყალს (20მლ) და 3,5გ MgO. მიღებულ ცივ ხსნარს მორევის პირობებში, 0–5°C ტემპერატურაზე წვეთობით ვამატებდით 4,6გ 2,4-დინიტროანილინიდან, 11მლ კონც. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-დან, 3,4გ NaNO<sub>2</sub>-დან ახლადმომზადებულ ყინულით განზავებულ დიაზოკომპონენტს. რეაქციის დასრულებას ვამოწმებდით β-ნაფთოლის ხსნარით. მეორე დღეს რეაქციის პროდუქტის შემოწავებას ვახდენდით კონც HCl-ით. წარმოქმნილ წვრილდისპერსიულ მოწითალო-ყავისფერ ნალექს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით მარილიანი წყლით, ვაშრობდით ჰაერზე, ყავისფერი კრისტალები. შთანთქმის მაქსიმუმები: ეთანოლში –  $\lambda_{\text{max}}=413\text{nm}$ , ბენზოლში –  $\lambda_{\text{max}}=430\text{nm}$ , ქლოროფორმში –  $\lambda_{\text{max}}=467\text{nm}$ , დიოქსანში –  $\lambda_{\text{max}}=479\text{nm}$ , აცეტონში –  $\lambda_{\text{max}}=570\text{nm}$ .

**3. 5-(1'-აზო-4'-ნიტროფენილ)-ორთოვანილინი.** 0,4გ NaOH-ის, 30–50მლ წყლის, 1,52გ ორთო-ვანილინის, 10მლ პირიდინის და 0,53გ სოდის გამჭვირვალე ხსნარს ოთახის ტემპერატურაზე, მუდმივი მორევის პირობებში ვამატებდით ეკვიმოლევულური რაოდენობის პარა-ნიტროანილინიდან ახლადმომზადებულ დიაზოხსნარს. მიღებულ ნარინჯისფერ ნალექს ვრეცხავდით ცივი წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, ვფილტრავდით, ვაშრობდით ჰაერზე, ვაკრისტალებდით დიოქსანიდან. მოწითალო ნემსები,  $T_{\text{ლღ}}=224-225^{\circ}\text{C}$ , შთანთქმის მაქსიმუმები: ეთანოლში –  $\lambda_{\text{max}}=421\text{nm}$ , დიოქსანში  $\lambda_{\text{max}}=445\text{nm}$ , ქლოროფორმში  $\lambda_{\text{max}}=451\text{nm}$ .

**4. 5-(1'-აზო-2',4'-დინიტროფენილ)-ორთოვანილინი.** 1გ NaOH-ის, 10–15მლ წყლის, 38გ ორთო-ვანილინის, 3,5გ MgO-ის გამჭვირვალე ხსნარს 0–5°C-ზე, ენერგიული მორევის პირობებში, წვეთობით ვამატებდით ეკვიმოლევულური რაოდენობის 2,4-დინიტროანილინიდან ახლადმომზადებულ ყინულით განზავებულ დიაზოკომპონენტს. დამატების დასრულების შემდეგ ურევდით ისტ განმავლობაში, ვაცივებდით და მეორე დღეს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით ცივი წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე. ტერაკოტისფერი კრისტალები. შთანთქმის მაქსიმუმები: ეთანოლში –  $\lambda_{\text{max}}=413\text{nm}$ , ბენზოლში –  $\lambda_{\text{max}}=428\text{nm}$ , ქლოროფორმში –  $\lambda_{\text{max}}=425\text{nm}$ , აცეტონში –  $\lambda_{\text{max}}=573\text{nm}$ .



**5. 3-ნიტრო-5-(1'-აზო-4'-ნიტროფენილ) სალიცილის ალდეჰიდი.** 0,4გ NaOH-ის, 30მლ პირიდინის, 1,67გ სალიცილის ალდეჰიდის და 0,53გ სოდის გამჭვირვალე ხსნარს 8°C-ზე მუდმივი მორევის პირობებში ვამატებდით პარა-ნიტროანილინის ახლადმომზადებულ დიაზოხსნარს. მიღებულ მოყვითალო ფერის სუსპენზიას ვლექავდით HCl-ით შემჟავებით. მიღებულ ნალექს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და ვაშრობდით. მოყვითალო ფერის კრისტალები,  $T_{\text{ლღ}}=185-187^{\circ}\text{C}$ . შთანთქმის მაქსიმუმი ეთანოლში -  $\lambda_{\text{max}}=418\text{nm}$ .

**6. 3-ნიტრო-5-(1'-აზო-2',4'-დინიტროფენილ) სალიცილის ალდეჰიდი.** 1გ NaOH-ის, 30მლ პირიდინის, 4,5გ 3-ნიტროსალიცილის ალდეჰიდის 3,5გ MgO-ის გამჭვირვალე ხსნარს 8°C-ზე მუდმივი მორევის პირობებში, წვეთობითვამატებდით ეკვიმოლეკულური რაოდენობის 2,4-დინიტროანილინიდან ახლადმომზადებულ ყინულით განზავებულ დიაზოკომპონენტს. მიღებულ ყვითელი ფერის ნალექს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე. ყვითელი ფერის კრისტალები,  $T_{\text{ლღ}}=201-203^{\circ}\text{C}$ , შთანთქმის მაქსიმუმი ბენზოლში  $\lambda_{\text{max}}=430\text{nm}$ .

**7. 4-ჰიდროქსი-3-(1'-აზო-4'-ნიტროფენილ) სალიცილის ალდეჰიდი.** 1,38გ რეზორცილის ალდეჰიდის, 0,4გ NaOH-ის, 0,53გ სოდის ახლადმომზადებულ წყალხსნარს (დაყოვნებისას ხსნარი შავდება რეზორცილის დაჟანგვის გამო) ენერგიული მორევის პირობებში 0°C-ზე, წვეთობით ვამატებდით ეკვიმოლეკულური რაოდენობის პარა-ნიტროანილინიდან ახლადმომზადებულ დიაზოხსნარს. მიღებულ ყავისფერ ნალექს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით ცივი წყლით, ვაშრობდით ჰაერზე. მუქი ყავისფერი ფხვნილი,  $T_{\text{ლღ}}=265^{\circ}\text{C}$ -ზე (დაშლით). შთანთქმის მაქსიმუმები ეთანოლში -  $\lambda_{\text{max}}=425\text{nm}$ , ბენზოლში -  $\lambda_{\text{max}}=471\text{nm}$ , დიოქსანში -  $\lambda_{\text{max}}=483\text{nm}$ , ქლოროფორმში -  $\lambda_{\text{max}}=499\text{nm}$ , აცეტონში -  $\lambda_{\text{max}}=500\text{nm}$ .

**8. 4-ჰიდროქსი-3-(1'-აზო-2',4'-დინიტრო- ფენილ) სალიცილის ალდეჰიდი.** 1გ NaOH-ის, 20მლ წყლის, 4,3გ  $\beta$ -ოქსინაფთალდეჰიდის, 3,5გ MgO-ის ხსნარს 0-5°C-ზე, მუდმივი მორევის პირობებში ვამატებდით ეკვიმოლეკულური რაოდენობის 2,4-დინიტროანილინიდან მიღებულ დიაზოხსნარს. დამატების დასრულების შემდეგ ურევდით კიდევ 1სთ-ის განმავლობაში, ვაცივებდით, მეორე დღეს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით ცივი წყლით, მოწითალო-ყავისფერი კრისტალები. შთანთქმის მაქსიმუმები: ეთანოლში -  $\lambda_{\text{max}}=436\text{nm}$ , ბენზოლში -  $\lambda_{\text{max}}=475\text{nm}$ , ქლოროფორმში -  $\lambda_{\text{max}}=483\text{nm}$ , აცეტონში -  $\lambda_{\text{max}}=483\text{nm}$ .

**9. 6-(1'-აზო-4'-ნიტროფენილ) ნაფთალდეჰიდი.** 1,72გ  $\beta$ -ოქსინაფთალდეჰიდის, ეკვიმოლეკულური რაოდენობის ტუტის და სოდის წყალხსნარს (40მლ) 0-5°C-ზე მორევის პირობებში ვამატებდით ეკვიმოლეკულური რაოდენობის პარა-ნიტროანილინიდან ახლადმომზადებულ დიაზოხსნარს (მიღებული წითელი ფერის ნალექი ქრომატოგრაფიული გასუფთავების შემდეგ შეიცავს ალდეჰიდის ჯგუფს),  $T_{\text{ლღ}}=193-195^{\circ}\text{C}$ . შთანთქმის მაქსიმუმები: ეთანოლში -  $\lambda_{\text{max}}=482\text{nm}$ , ბენზოლში -  $\lambda_{\text{max}}=484\text{nm}$ , დიოქსანში -  $\lambda_{\text{max}}=486\text{nm}$ , ქლოროფორმში -  $\lambda_{\text{max}}=486\text{nm}$ , აცეტონში -  $\lambda_{\text{max}}=500\text{nm}$ .

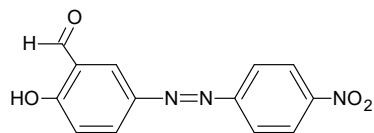
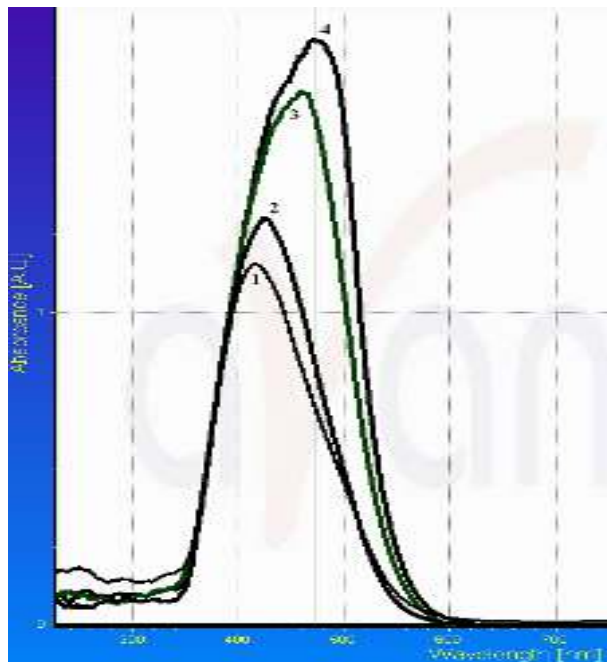
**10. 6-(1'-აზო-2',4'-დინიტროფენილ) ნაფთალდეჰიდი.** 1გ NaOH-ის, 10-15მლ წყლის, 3,45გ რეზორცილის ალდეჰიდის, 3,5გ MgO-ის ხსნარს, 0-5°C-ზე, მორევის პირობებში, წვეთობით ვამატებთ ეკვიმოლეკულური რაოდენობის 2,4-დინიტროანილინიდან ახლადმომზადებულ დიაზოხსნარს, წარმოქმნილ ღია ყავისფერ ნალექს ვაცივებთ, მეორე დღეს ვფილტრავთ, ვრეცხავთ ცივი წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, ყავისფერი კრისტალები. შთანთქმის მაქსიმუმები: ეთანოლში -  $\lambda_{\text{max}}=419\text{nm}$ , ბენზოლში -  $\lambda_{\text{max}}=449\text{nm}$ , ქლოროფორმში -  $\lambda_{\text{max}}=458\text{nm}$ , აცეტონში -  $\lambda_{\text{max}}=469\text{nm}$ .

**11. 2-მეთილ-3-ჰიდროქსი-4-ფორმილ-5-ოქსიმეთილ-6-(1'-აზო-4'-ნიტროფენილ) პირიდინი.** 0,4გ NaOH-ის, 30მლ  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,67გ პირიდოქსალის და 0,53გ სოდის გამჭვირვალე ხსნარს, 0-5°C-ზე მუდმივი მორევის პირობებში ვამატებდით ეკვიმოლეკულური რაოდენობის პარა-ნიტროანილინიდან ახლად მომზადებულ დიაზოხსნარს. მოყვითალო ფერის ნალექს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე. მოყვითალო ფერის კრისტალები,  $T_{\text{ლღ}}=190^{\circ}\text{C}$ . შთანთქმის მაქსიმუმი ეთანოლში შთანთქმის  $\lambda_{\text{max}}=416\text{nm}$ .

**12. 2-მეთილ-3-ჰიდროქსი-4-ფორმილ-5-ოქსიმეთილ-6-(1'-აზო-2',4'-დინიტროფენილ) პირიდინი.** 1გ NaOH-ის, 30მლ  $\text{H}_2\text{O}$ , 4,3გ პირიდოქსალის და 3,5გ MgO-ის გამჭვირვალე ხსნარს, 0-5°C-ზე მუდმივი მორევის პირობებში ვამატებდით ეკვიმოლეკულური რაოდენობის 2,4-დინიტროანილინიდან ახლად მომზადებულ დიაზოკომპონენტს. ყვითელი ფერის ნალექს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე.  $T_{\text{ლღ}}=179-181^{\circ}\text{C}$ . შთანთქმის მაქსიმუმი ეთანოლში  $\lambda_{\text{max}}=413\text{nm}$ .

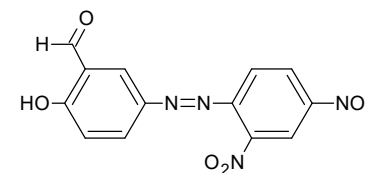
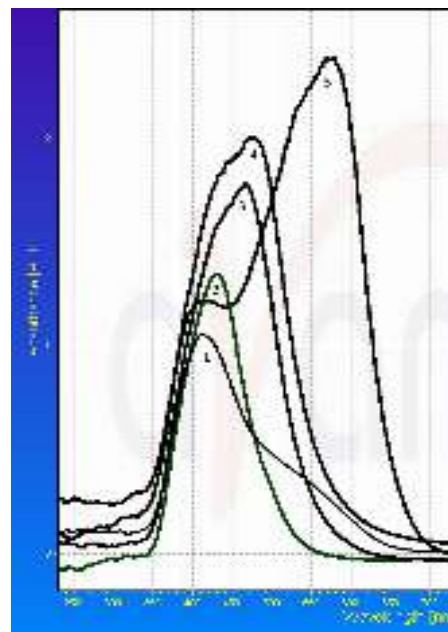
**შენიშვნა:** \* 7 და 8 პუნქტებში ცვლილებები გამოწვეულია იმით, რომ 4-ნიტრო და 2,4-დინიტროანილინების დიაზოპროდუქტების და 5-ნიტროსალიცილის ალდეჰიდის აზოშეუღლება, საჭირო პირობებში (pH 7-9, ტემპერატურა 0°-40°C, სხვა შემთხვევაში დიაზონაერთი იშლება) ვერ მოხერხდა. სხვადასხვა ტემპერატურის და pH-ის მოცემულ ზღვრებში ჩატარებული მრავალჯერადი ცდების მიუხედავად, სასურველი შედეგი ვერ მივიღეთ. სავარაუდოდ, ეს გამოწვეულია 5-ნიტროსალიცილის ალდეჰიდში -OH და -NO<sub>2</sub> ჯგუფების ერთიმეორის მიმართ პარა-პოზიციაში არსებობით. ეს აკრძალვა არ არის, თუმცა ქიმიურ ლიტერატურაში აღწერილია მსგავსი წარუმატებლობები არა ერთი ფაქტი. ამიტომ, 5-ნიტროსალიცილის ალდეჰიდი შევცვალეთ ანალოგიური 4-ჰიდროქსი სალიცილის ალდეჰიდით, რაც აისახა 7 და 8 პუნქტების ცვლილების სახით.

ზოგიერთი სინთეზირებული ოქსიარომატული ალდეჰიდების ელექტრონული სპექტრების ამსახველი მრუდები.



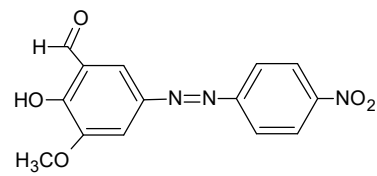
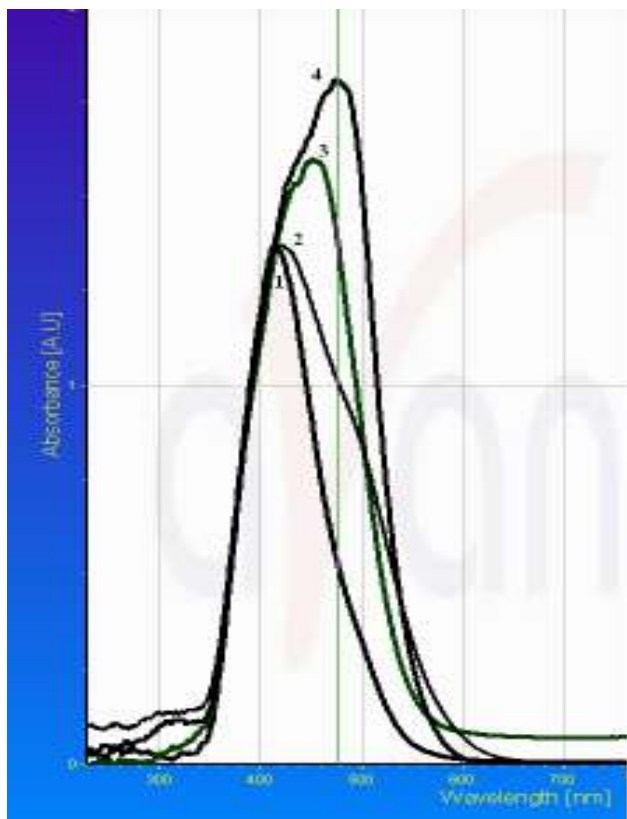
სურ.1. 5-(1'-აზო-4'-ნიტროფენილ) სალიცილის ალდეჰიდის შთანთქმის სპექტრი

- 1 – ეთანოლში  $\lambda_{\max}=416$  nm,
- 2 – დიოქსანში  $\lambda_{\max}=424$  nm,
- 3 – ქლოროფორმში  $\lambda_{\max}=459$  nm,
- 4 – ბენზოლში  $\lambda_{\max}=472$  nm.



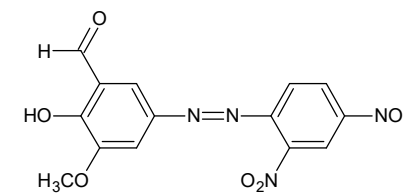
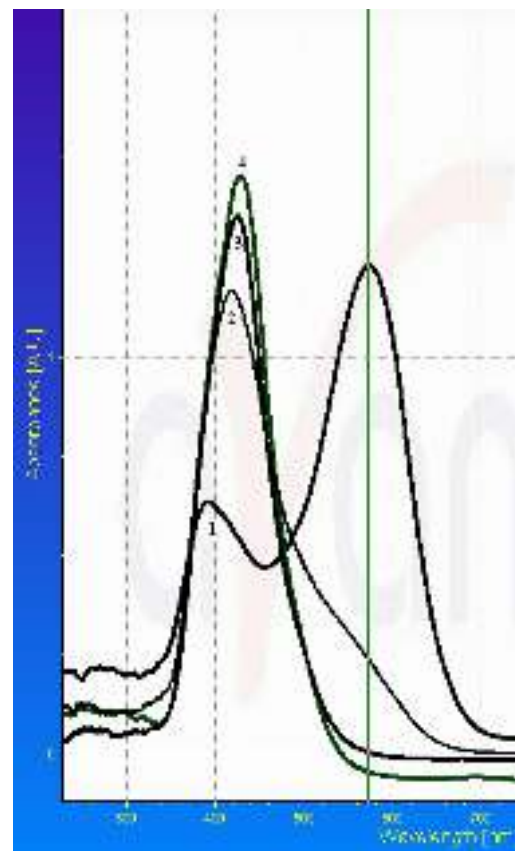
სურ.2. 5-(1'-აზო-2',4'-დინიტროფენილ) სალიცილის ალდეჰიდის შთანთქმის სპექტრი

- 1 – ეთანოლში  $\lambda_{\max}=413$  nm;
- 2 – ბენზოლში  $\lambda_{\max}=430$  nm;
- 3 – ქლოროფორმში  $\lambda_{\max}=467$  nm;
- 4 – დიოქსანში  $\lambda_{\max}=479$  nm;
- 5 – აცეტონში  $\lambda_{\max 1}=412$  nm,  $\lambda_{\max 2}=570$  nm.



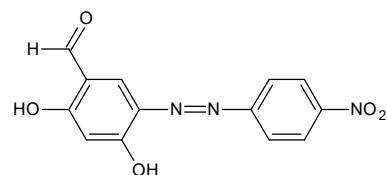
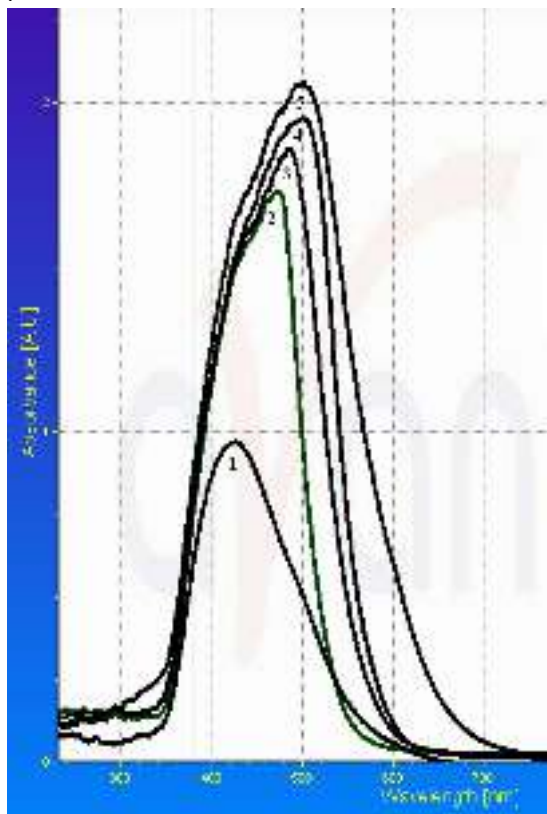
**სურ.3.** 5-(1'-აზო-4'-ნიტროფენილ)-ორთოვანილინის შთანთქმის სპექტრი

- 1 – ბენზოლში  $\lambda_{\max}=417$  nm,
- 2 – ეთანოლში  $\lambda_{\max}=421$  nm,
- 3 – დიოქსანში  $\lambda_{\max}=445$  nm,
- 4 – ქლოროფორმში  $\lambda_{\max}=476$  nm.



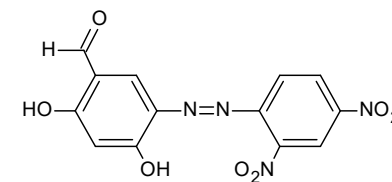
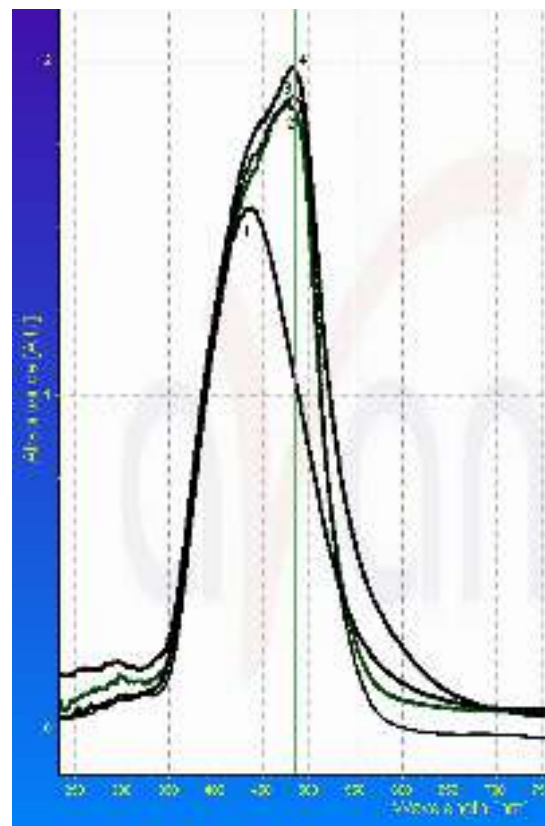
**სურ.4.** 5-(1'-აზო-2',4'-დინიტროფენილ)-ორთოვანილინის შთანთქმის სპექტრი

- 1 – აცეტონში  $\lambda_{\max 1}=391$  nm  $\lambda_{\max 2}=573$  nm,
- 2 – ეთანოლში  $\lambda_{\max}=417$  nm,
- 3 – ქლოროფორმში  $\lambda_{\max}=425$  nm,
- 4 – ბენზოლში  $\lambda_{\max}=428$  nm



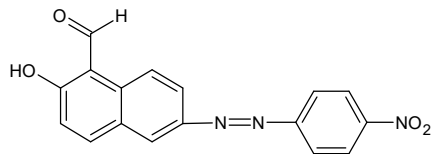
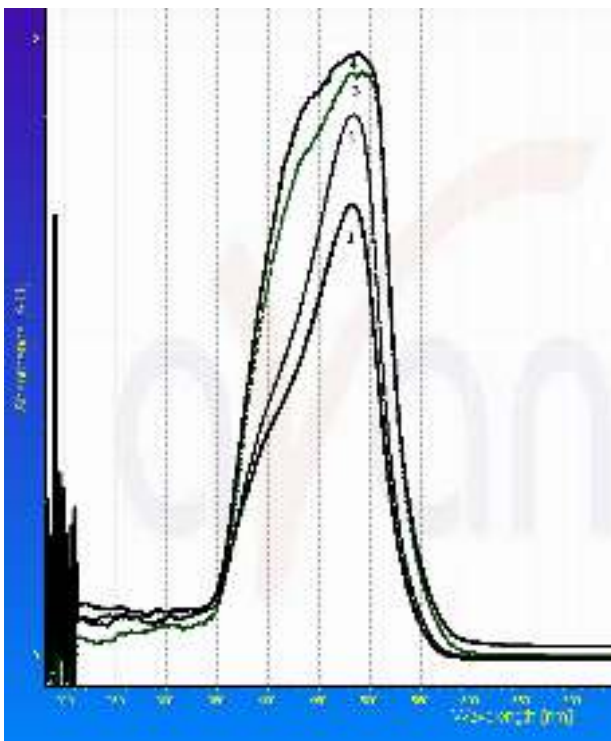
სურ.5. 4-ჰიდროქსი-3-(1'-აზო-4'-ნიტროფენილ) სალიცილის ალდეჰიდის შთანთქმის სპექტრი

- 1 – ეთანოლში  $\lambda_{\max}=425$  nm,
- 2 – ბენზოლში  $\lambda_{\max}=471$  nm,
- 3 – დიოქსანში  $\lambda_{\max}=483$  nm,
- 4 – ქლოროფორმში  $\lambda_{\max}=499$  nm,
- 5 – აცეტონში  $\lambda_{\max}=500$  nm



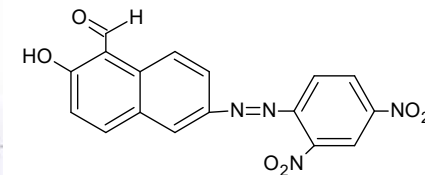
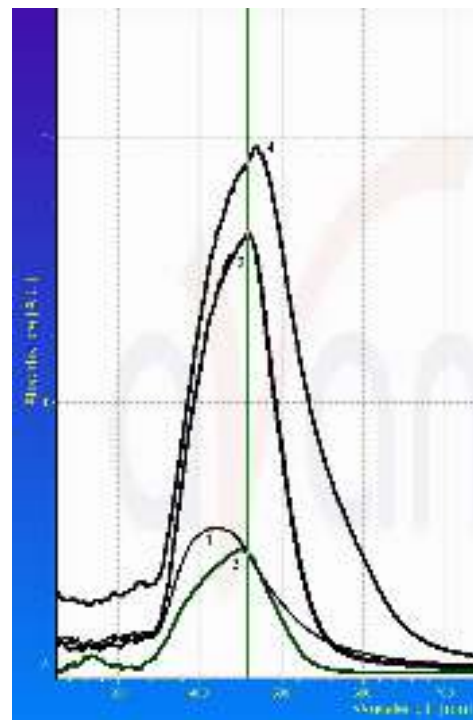
სურ.6. 4-ჰიდროქსი-3-(1'-აზო-2',4'-დინიტრო-ფენილ) სალიცილის ალდეჰიდის შთანთქმის სპექტრი

- 1 – ეთანოლში  $\lambda_{\max}=436$  nm,
- 2 – ბენზოლში  $\lambda_{\max}=475$  nm,
- 3 – ქლოროფორმში  $\lambda_{\max}=483$  nm,
- 4 – აცეტონში  $\lambda_{\max}=483$  nm



სურ.7. 6-(1'-აზო-4'-ნიტროფენილ) ნაფთალდეჰიდის შთანთქმის სპექტრი

- 1 – ბენზოლში  $\lambda_{\max}=484$  nm,
- 2 – ეთანოლში  $\lambda_{\max}=482$  nm,
- 3 – დიოქსანში  $\lambda_{\max}=486$  nm,
- 4 – ქლოროფორმში  $\lambda_{\max}=486$  nm.



სურ.8. 6-(1'-აზო-2',4'-დინიტროფენილ) ნაფთალდეჰიდის შთანთქმის სპექტრი

- 1 – ეთანოლში  $\lambda_{\max}=419$  nm,
- 2 – ბენზოლში  $\lambda_{\max}=449$  nm,
- 3 – ქლოროფორმში  $\lambda_{\max}=458$  nm,
- 4 – აცეტონში  $\lambda_{\max}=469$  nm.

ზოგიერთი სინთეზირებული ოქსიარომატული ალდეჰიდების ნიმუშები.



**1,2,3,3-ტეტრა-მეთილინდოლენინის იოდიდის, 1-ბუტილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდის და აღნიშნული მარილების საფუძველზე მიღებული სპიროპირანების სინთეზის აღწერა.**

მეთილიზოპროპილკეტონის ფენილჰიდრაზონი 0,37მოლი მეთილიზოპროპილკეტონის და 64გ ცინულოვანი ძმარმჟავას ნარევეს ვამატებდით 0,35 მოლ ახლადგამოხდილ ფენილჰიდრაზონს, რასაც თან სდევდა სარეაქციო ნარევის გათბობა. ოთახის ტემპერატურაზე რამდენიმე საათის დაყოვნების შემდეგ ძმარმჟავას ვანიეტრალბდით  $K_2CO_3$ -ით ტუტე რეაქციამდე. მოწითალო-ყავისფერ ფენას ვწვლილავდით ეთერით, ვაშრობდით უწყლო პოტაშზე და ვხდიდით შემცირებული წნევის ქვეშ (47მმ Hg), ვაგროვებდით ფრაქციას 170-180°C-ზე. მეორედ გამოხდის შემდეგ ვიღებდით სუფთა პროდუქტს  $T_{\text{ფლ}} = 176-178^\circ C$  (47მმ Hg).

**2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინი.** მეთილიზოპროპილკეტონის ფენილჰიდრაზონს ვხსნიდით მოცულობით 7,5-ჯერ მეტ ცინულოვან ძმარმჟავაში, ვაცხელებდით უკუმაცივრით 4სთ განმავლობაში. გაცივების შემდეგ ვანიეტრალბდით პოტაშით ტუტე რეაქციამდე, ვწვლილავდით ეთერით და ვაშრობდით უწყლო პოტაშზე. ეთერის მოცილების შემდეგ, ვხდიდით და ვაგროვებდით ფრაქციას 225-230°C-ზე. ხელმეორედ გამოხდის შემდეგ ვიღებდით სუფთა პროდუქტს  $T_{\text{ფლ}} = 229-230^\circ C$ .

**1,2,3,4-ტეტრამეთილინდოლენინის იოდიდი.** 0,1 მოლ 2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინს ვამატებდით ჭარბ (1,5-ჯერ მეტ) მეთილიოდიდს და ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე 10წთ განმავლობაში. გაცივების შემდეგ გამოკრისტალეზულ ღია ვარდისფერ მასას ვაკრისტალეზდით სპირტიდან. ვიღებდით თეთრი ფერის (მოვარდისფრო) კრისტალეზს,  $T_{\text{ფლ}} = 248-250^\circ C$ . გამოსავლიანობა ~80%.

**1-ბუტილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდი.** 0,05 მოლ ინდოლენინს და 0,15 მოლ ბუტილიოდიდს ვაცხელებდით უკუმაცივრით ზეთის აბაზანაზე 125°C-ზე 4 სთ განმავლობაში. გამოყოფილ ზეთს ვამუშავებდით მშრალი ეთილაცეტატით, გამოყოფილ ფხვიერ მასას ვფილტრავდით და ვაკრისტალეზდით ეთილაცეტატის და სპირტის ნარევიდან. ვიღებდით თეთრი ფერის კრისტალეზს.  $T_{\text{ფლ}} = 230 - 231^\circ C$ .

**6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1,3',3'-ტრიმეთილინდოლი-ნი.** უკუმაცივრით, სარევით და საწვეთი ძაბრით აღჭურვილ სამყელა კოლბაში ვათავსებდით 0,5გ 2-ჰიდროქსი-5-[(2',4'-დინიტროფენილ)დიაზენილ] ბენზალ-დეჰიდის ხსნარს 30მლ სპირტში. 0,75გ (ჭარბი) 1,2,3,3-ტეტრამეთილინდოლენინის იოდიდს ვამუშავებდით 5%-იანი KOH-ის თბილი ხსნარით, გამოყოფილ ზეთისმაგვარ სითხეს ვწვლილავდით ეთერით, ვრეცხავდით გამოხდილი წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, ვაშრობდით, ვაცილებდით ეთერს. 15მლ სპირტში გახსნილ ფუძეს მუდმივი მორევის პირობებში სპირტის დუღილის ტემპერატურაზე წვეთობით ვამატებდით აღდეჰიდის ხსნარზე. რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. რეაქციის დასრულების შემდეგ მიღებულ პროდუქტს ვფილტრავდით. ფილტრზე რჩებოდა საწყისი აღდეჰიდი. დედა-ხსნარიდან გამოვყავით ძირითადიპროდუქტი, ყავისფერი კრისტალეზი  $T_{\text{ფლ}} = 209-212^\circ C$ .

**8-მეთოქსი-6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1,3',3'-ტრიმეთილინდოლინი.** ცდა ჩავატარეთ წინა ცდის ანალოგიურად. 0,5გ 2-ჰიდროქსი-3-მეთოქსი-5-[(2',4'-დინიტროფენილ)დიაზენილ] ბენზალდეჰიდის სპირტხსნარს 30მლ სპირტში, წვეთობით სპირტის დუღილის ტემპერატურაზე ვამატებდით 0,75გ 1,2,3,3-ტეტრამეთილინდოლენინის იოდიდიდან მიღებული ფუძის ხსნარს 15მლ სპირტში, ვაცხელებდით უკუმაცივრით 4სთ განმავლობაში, რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. 4 დღიანი დაყოვნების შემდეგ ვიღებდით მწვანე ფერის კრისტალეზს  $T_{\text{ფლ}} = 198^\circ C$ .

**7-ჰიდროქსი-6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1,3',3'-ტრი-მეთილინდოლინი.** ცდა ჩავატარეთ წინა ცდის ანალოგიურად. 0,5გ (2,4-დიჰიდროქსი-5-[(2',4'-დინიტროფენილ)დიაზენილ] ბენზალდეჰიდის სპირტხსნარს 40მლ სპირტში, წვეთობით, მუდმივი მორევის პირობებში, სპირტის დუღილის ტემპერატურაზე ვამატებდით 0,75გ 1,2,3,3-ტეტრამეთილინდოლენინის იოდიდის დაშლით მიღებული ფუძის ხსნარს 15მლ სპირტში, ვაცხელებდით 45წთ განმავლობაში. რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. რეაქციის დასრულების შემდეგ მიღებულ პროდუქტს ვფილტრავდით. ვიღებდით ღია მწვანე ფერის კრისტალეზს  $T_{\text{ფლ}} = 191-192^\circ C$ .



**7-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ბენზოქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმეთილინ-დოლინი.** 0,5გ 2-ჰიდროქსი-6-[(2',4'-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-β-ნაფთალდეჰიდის სპირო-ტხსნარს 40მლ სპირტში, წვეთობით, სპირტის დუღილის ტემპერატურაზე, მუდმივი მორევის პირობებში, 1სთ განმავლობაში ვამატებდით 0,75გ იოდიდის დაშლით მიღებული ფუძის ხსნარს 15მლ სპირტში. დამატებისას წარმოიქმნა მოწითალო ფერის ნარევი. მორევას ვაგრძელებდით 1სთ განმავლობაში. რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. რეაქციის დასრულების შემდეგ ვიღებდით მოწითელო-იასამნისფერ კრისტალებს.  $T_{\text{ლ}} = 167-170^{\circ}\text{C}$ .

**6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ბუტილ-3',3'-დიმეთილინ-დოლინი.** 0,5გ (2-ჰიდროქსი-5-[(2',4'-დინიტროფენილ)დიაზენილ] ბენზალდეჰიდის სპირო-ტხსნარს 50მლ გამოხდილ სპირტში, წვეთობით მუდმივი მორევის პირობებში, სპირტის დუღილის ტემპერატურაზე ვამატებდით 0,75გ 1-ბუტილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდის დაშლით მიღებული ფუძის ხსნარს 15მლ სპირტში. ვიღებდით ყავისფერ კრისტალებს.  $T_{\text{ლ}} = 198 - 200^{\circ}\text{C}$ .

**8-მეთოქსი-6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ბუტილ-3',3'-დიმეთილინ-დოლინი.** 0,5გ 2-ჰიდროქსი-3-მეთოქსი-5-[(2',4'-დინიტროფენილ)დიაზენილ] ბენზალდეჰი-დის ხსნარს 40მლ გამოხდილ სპირტში, წვეთობით, მუდმივი მორევის პირობებში, სპირტის დუღილის ტემპერატურაზე ვამატებდით 0,75გ 1-ბუტილ-2,3,3-ტრი-მეთილინდოლენინის იოდიდის დაშლით მიღებული ფუძის ხსნარს 15მლ სპირტში. ვიღებდით მუქი მწვანე ფერის კრისტალებს,  $T_{\text{ლ}} = 175 - 176^{\circ}\text{C}$ .

**7-ჰიდროქსი-6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ბუტილ-3',3'-დიმეთილინ-დოლინი.** 0,5გ 2,4-დიჰიდროქსი-5-[(2',4'-დინიტროფენილ)დიაზენილ] ბენზალდეჰიდის ხსნარს 40მლ გამოხდილ სპირტში, წვეთობით, მუდმივი მორევის პირობებში, სპირტის დუღილის ტემპერატურაზე 30წთ განმავლობაში ვამატებდით 0,75გ 1-ბუტილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდის დაშლით მიღებული ფუძის ხსნარს 15მლ სპირტში. მორევას ვაგრძელებდით 3სთ განმავლობაში. მიღებული ნარევის სათანადო დამუშავების შემდეგ ვიღებდით მუქი მწვანე ფერის კრისტალებს.  $T_{\text{ლ}} = 130-133^{\circ}\text{C}$ .

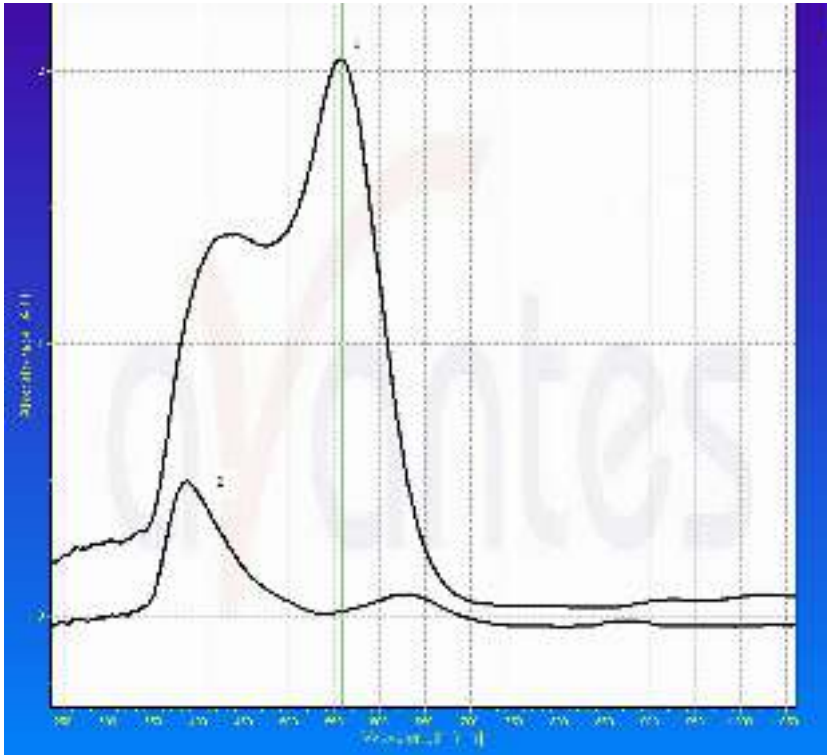
**7-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ბენზოქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ბუტილ-3',3'-დიმე-თილინ-დოლინი.** 0,5გ 2-ჰიდროქსი-3-ნიტრო-5-[(4'-ნიტროფენილ)დიაზენილ] ბენზალდეჰიდის ხსნარს 40მლ გამოხდილ სპირტში, წვეთობით, მუდმივი მორევის პირობებში, სპირტის დუღილის ტემპერატურაზე 30წთ განმავლობაში ვამატებდით 0,75გ 1-ბუტილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდის დაშლით მიღებული ფუძის ხსნარს 15მლ სპირტში. მორევას ვაგრძელებდით 4 სთ განმავლობაში. ვიღებდით მუქი წითელი ფერის კრისტალებს.  $T_{\text{ლ}} = 156-158^{\circ}\text{C}$ .

**8-ნიტრო-6-[(4''-ნიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმე-თილინ-დოლინი.** 0,5გ 2-ჰიდროქსი-3-ნიტრო-5-[(4'-ნიტროფენილ)დიაზენილ] ბენზალდეჰიდის მდულარე ხსნარს 50მლ გამოხდილ სპირტში, მუდმივი მორევის პირობებში ვამატებდით 1,2,3,3-ტეტრამეთილინდოლენინის იოდიდის დაშლით მიღებული ფუძის ხსნარს 15 მლ სპირტში. დამატებისას ნარინჯისფერი ხსნარი იფერებოდა ბადრიჯნისფრად. მორევას ვაგრძელებდით 4სთ განმავლობაში. მეორე დღეს ვამუშავებდით სარეაქციო ნარევს და ვიღებდით მუქყავისფერ-შავამდეფერის კრისტალებს.  $T_{\text{ლ}} = 105 - 107^{\circ}\text{C}$ .

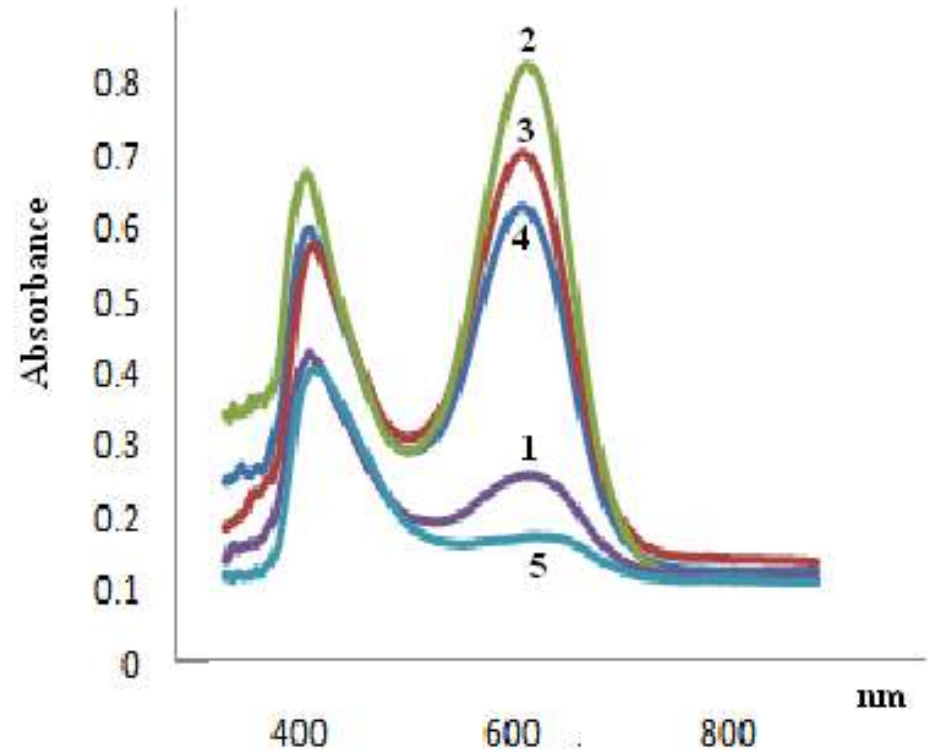
**8-ნიტრო-6-[(4''-ნიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2',1'-ბუტილ-3',3'-დიმე-თილინ-დოლინი.** 0,5გ 2-ჰიდროქსი-3-ნიტრო-5-[(4'-ნიტროფენილ)დიაზენილ] ბენზალდეჰიდის მდულარე ხსნარს 40მლ გამოხდილ სპირტში, მუდმივი მორევის პირობებში სპირტის დუღილის ტემპერატურაზე წვეთობით ვამატებდით 1-ბუტილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდის დაშლით მიღებული ფუძის ხსნარს 15მლ სპირტში. სათანადო დამუშავების შემდეგ ვიღებდით მოშავო ფერის კრისტალებს,  $T_{\text{ლ}} = 68-71^{\circ}\text{C}$ .

აღნიშნული სპიროპირანები კარგად იხსნება აცეტონში და ზომიერად ბენზოლსა და სპირტში, სხვადასხვა გამხსნელებში სხვადასხვა შეფერილობისაა.

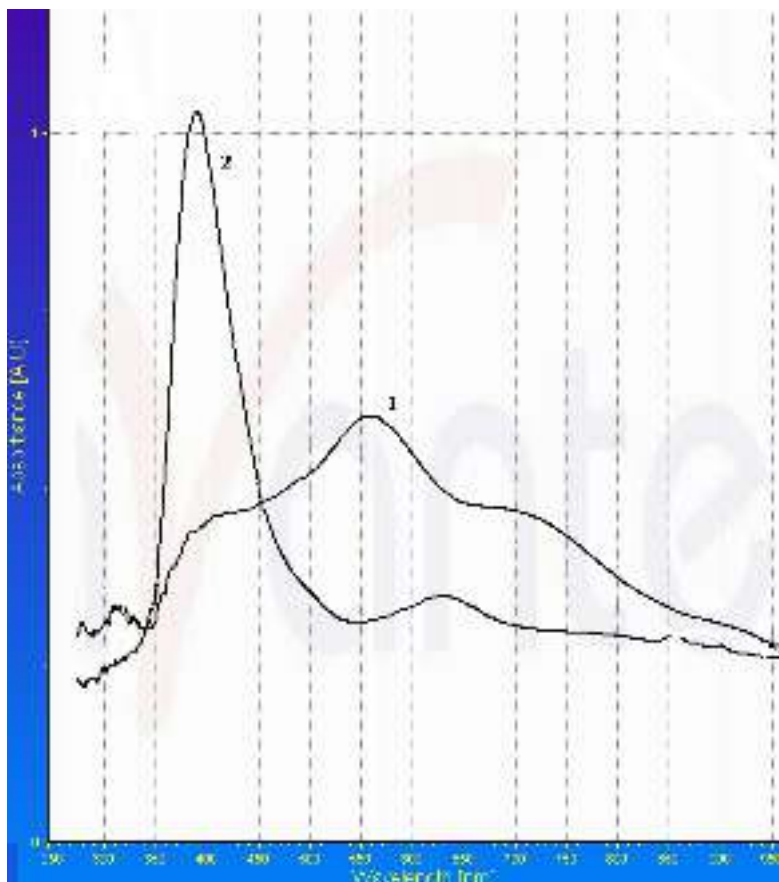
სპიროპირანების ელექტრონული შთანთქმის სპექტრული მახასიათებლების ამსახველი მრუდები



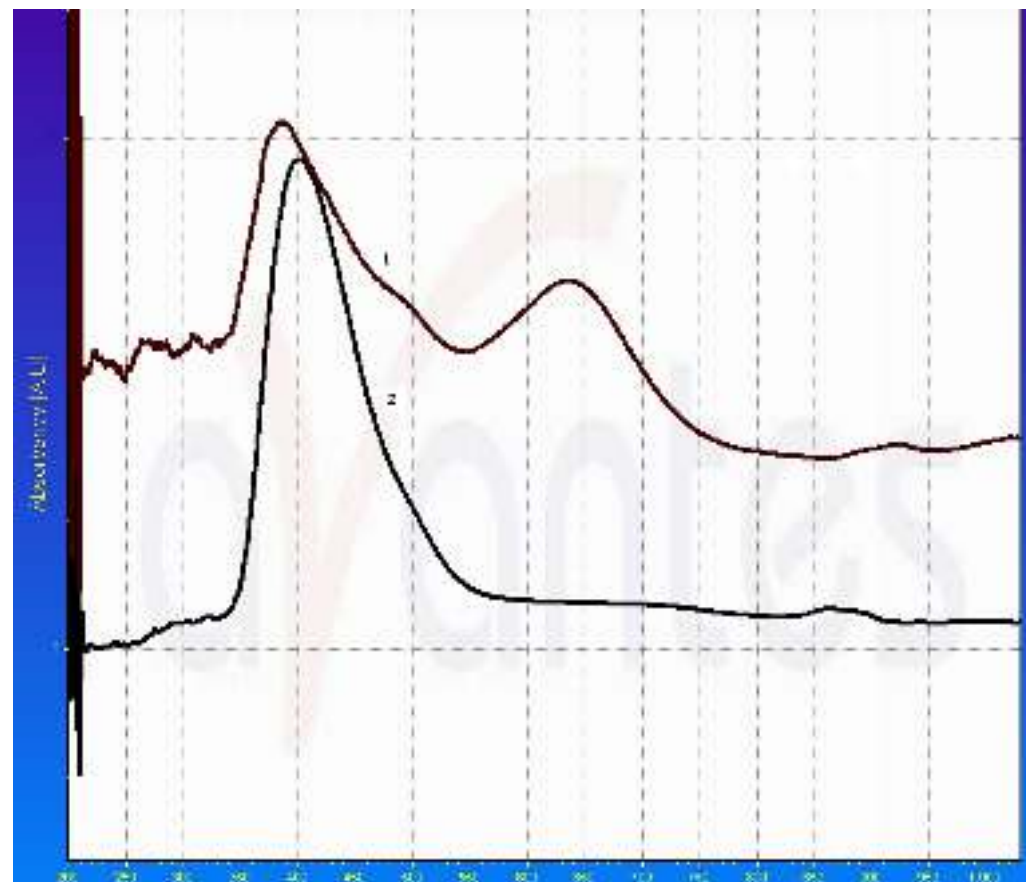
სურ.1. ჰიბრიდული სპიროპირანი SP1-ის ელექტრონული შთანთქმის სპექტრები:  
1- ეთანოლში, 2- ტოლუოლში.



სურ.2. ჰიბრიდული სპიროპირანი SP1-ის ელექტრონული შთანთქმის სპექტრები PMMK ფირში: 1-თერმოდინამიკურ წონასწორობაში; 2,5 – UV და ხილული სინათლით დასხივების შემდეგ შესაბამისად; 3,4 –რელაქსაციის პროცესი სიბნელეში



**სურ.3.** ჰიბრიდული სპიროპირანი SP2-ის ელექტრონული შთანთქმის სპექტრები:  
1- ეთანოლში, 2- ტოლუოლში.



**სურ.4.** ჰიბრიდული სპიროპირანი SP3-ის ელექტრონული შთანთქმის სპექტრები:  
1- ეთანოლში, 2- ტოლუოლში.

1,2,3,3-ტეტრამეთილინდოლენინის იოდიდის , 1-ბუტილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდის და მათგან მიღებული სპიროპირანების ნიმუშების სურათები.



1-ბუტილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდი



1,2,3,3-ტეტრამეთილინდოლენინის იოდიდი

მიღებული სპიროპირანების ნიმუშები



სიმპოზიუმზე გაგზავნილი თეზისები

**PHOTOSENSITIVE HYBRID COMPOUNDS**

**J.P. Maisuradze, L.V. Devadze, Sh.A. Akhobadze, Ts.I. Zurabishvili, N.O. Sepashvili**

*Vladimir Chavchanidze Institute of Cybernetics of the Georgian Technical University, Kostava str.,77, 0175, Tbilisi, Georgia*

*E-mail [devadze2005@yahoo.com](mailto:devadze2005@yahoo.com)*

Spiropyrans are one of the most popular class of photochromic bistable compounds that change their optical and structural properties in response to external inputs such as light, protons, heat, mechanical stress, etc. This "smart materials" are present unique for photonics, optoelectronics, information record and storage, etc. The azobenzene derivatives attract particular interest due to their ability reversibly undergo to trans-cis-trans isomerization. It is expected that the combination of photoactive Az and photochromic Sp could lead to an interesting light-controllable molecular device. To extend their functional properties, we synthesized photobifunctional compounds SpAz based on spiropyran and azobenzene, which combine two photosensitive fragments in one molecule. The molecule of SpAz combines the spiropyran and azobenzene fragments in such a way that conjugation exist between the  $\pi$ -electronic systems of the indoline and azobenzene moieties. The growing interest in this field has largely expanded the use of photochromic materials for the purpose of improving existing materials. Practical application requires photochromic compounds to be incorporated by dissolution of the dyes into a polymer (Fig.1). The spectra are shifted bathochromically with respect to model compounds due to conjugation chain.

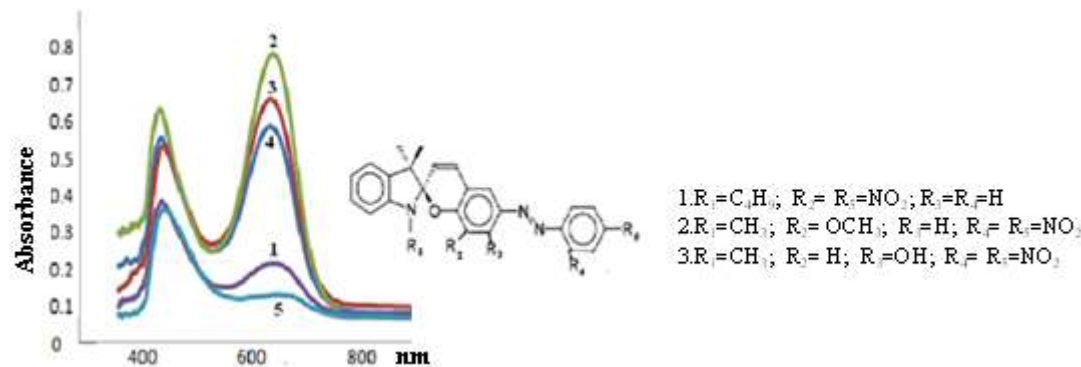


Fig.1 Absorption spectra of SpAz(1) incorporated in PMMK. 1-thermodynamic equilibrium; 2- after UV irradiation; 3,4 – dark relaxation process, 5- after visible irradiation.

**References**

I. R. Mardaleishvili, L.S. Kol'tsova, N.L. Zaichenko, A.I. Shienok, P. P. Levin, and A.S. Tatikolov  
 High Energy Chemistry, 2015, Vol. 49, No. 1, pp. 30–35.

This work was supported by the Shota Rustaveli National Science Foundation (SRNSF), project number № FR\395\6-420\13

1) 1-ტეტრადეცილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდის, 1-ოქტა-დეცილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდის, 1-ტრიდეცილ-2,3,3-ტრი-მეთილინდოლენინის იოდიდის სინთეზის აღწერა

აღნიშნული იოდიდების მისაღებად საჭირო გახდა შესაბამისი ნ-იოდალკილების სინთეზი.

**ნ-ტეტრადეცილიოდიდი.** უკუმაცივრით და სარევიტ ალჭურვილ 3 ლიტრიან მრგვალძირა კოლბაში ვათავსებდით 214გ (1მოლი) ტეტრადეცილის სპირტს, 10გ (0,32მოლი) წითელ ფოსფორს და 134გ(1.06მოლი) ორჯერადად სუბლიმირებულ იოდს. ვაცხელებდით ზეთის აბაზანაზე და სპირტის გაღვობის შემდეგ ვიწყებდით მორევას. ნარევს ვაცხელებდით 5სთ განმავლობაში 145-150°C-ზე (აბაზანის ტემპერატურა). გაცივების შემდეგ ნარევიდან იოდალკილს 3-ჯერ ვწვლილავდით ეთერით. გაერთიანებულ ექსტრაქტს ვფილტრავდით (P-ს ნაწილაკების მოსაცილებლად). ფილტრატს ვრეცხავდით ჯერ 500მლ ცივი წყლით, შემდეგ 250მლ 5% NaOH ხსნარით და ისევ 500მლ წყლით. ექსტრაქტს ვაშრობდით უწყლო CaCl<sub>2</sub>-ზე ეთერს ვაცილებდით და ვხდიდით ვაკუუმზე 10მმ Hg 182-184°C-ზე. 7მმ Hg 172-173°C-ზე ხელმეორედ გამოხდის შემდეგ ვიღებდით ადვილად მოძრავ ზეთოვან სითხეს. გამოსავლიანობა 80-82%.

**ნ-ოქტადეცილიოდიდი.** ვიღებდით წინა ცდის ანალოგიურად. ეთერის მოცილების შემდეგ მყარ მასას ვხდიდით ვაკუუმში 4მმ Hg 150-160°C-მდე იგივე წნევაზე ხელმეორედ გამოხდის დროს ვაგროვებდით ფრაქციას 155-157°C-ზე. ვიღებდით უფერო კრისტალებს, გამოსავლიანობა ≈ 72%, T<sub>ლ</sub> = 34°C.

**ნ-ტრიდეცილიოდიდი.** ვიღებდით ანალოგიურად. ეთერის მოცილების შემდეგ ვაკუუმზე მეორადი გამოხდით ვაგროვდებით ფრაქციას 12მმ Hg 173-175°C. გამოსავლიანობა ≈ 75%.

**1-ტეტრადეცილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდი.** 4,7გ (≈0.03 მოლი) ფიშერის ფუძეს ვხსნიდით ორმაგი მოცულობის აცეტონიტრილში. 9.5გ(≈0.03 მოლი) ტეტრადეცილ იოდიდს ვხსნიდით ორმაგი მოცულობის აცეტონიტრილში. ხსნარებს ურევდით, ვაყოვნებდით 1სთ განმავლობაში. ვაცხელებდით უკუმაცივრით 6,5სთ განმავლობაში. მეორე დღეს ვაცილებდით გამხსნელს როტორულ ამორთქლებელზე. ვიღებდით მოწითალო ფერის ზეთს, ვსრესდით მშრალ ეთილაცეტატში. ვიღებდით კრისტალებს (ხსნარი მუქი ყოლოსფერი იყო). ვაყოვნებდით, ვფილტრავდით და ვიღებდით მოვარდისფრო კრისტალებს (7.2გ), გამოსავლიანობა რაოდენობრივია, T<sub>ლ</sub> = 93-95°C.

**1-ოქტადეცილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდი.** წინა ცდის ანალოგიურად, ვიღებდით მუქ ვარდისფერ კრისტალებს, გამოსავლიანობა რაოდენობრივია, T<sub>ლ</sub> = 106-107°C.

**1-ტრიდეცილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდი.** წინა ცდის ანალოგიურად, ვიღებდით მოვარდისფრო-ვერცხლისფერ კრისტალებს 13.15გ, გამოსავლიანობა რაოდენობრივია, T<sub>ლ</sub> = 88°C.

## 2) აღნიშნული მარილების საფუძველზე მიღებული სპიროპირანების სინთეზის აღწერა

**8-მეთოქსი-6-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტეტრადეცილ-3'3'-დიმეთილინდოლინი.** უკუმაცივრით, სარევით და საწვეთი მაბრით აღჭურვილ სამყელა კოლბაში ვათავსებდით 0,5გ 2-ჰიდროქსი-3-მეთოქსი-5-[(2',4'-დინიტროფენილ)დიაზენილ] ბენზალდეჰიდის ხსნარს 30მლ ეთანოლში. 0,7გ 1-ტეტრადეცილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდს ვამუშავებდით 5%-იანი KOH-ის თბილი ხსნარით, გამოყოფილ ზეთისმაგვარ სითხეს ვწვლილავდით ეთერით, ვრეცხავდით გამოხდილი წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე. ვაშრობდით, ვაცილებდით ეთერს და ვიღებდით შესაბამის ფუძეს, რომელსაც ვხსნიდით 15მლ ეთანოლში. ალდეჰიდის ხსნარს წვეთობით, მუდმივი მორევის პირობებში, სპირტის დუღილის ტემპერატურაზე ვამატებდით ფუძის სპირტხსნარს. რეაქციის მსვლელობას ვამოწმებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. დედა-ხსნარის მოცილების შემდეგ დარჩენილ ფისს ვრეცხავდით სპირტით, ვატარებდით ქრომატოგრაფიულ სვეტზე. ელუენტის მოცილების შემდეგ ვიღებდით მუქი მწვანე ფერის ფისს, რომლის ქრომატოგრაფიაზე ვღებულობდით 1 ლაქას.

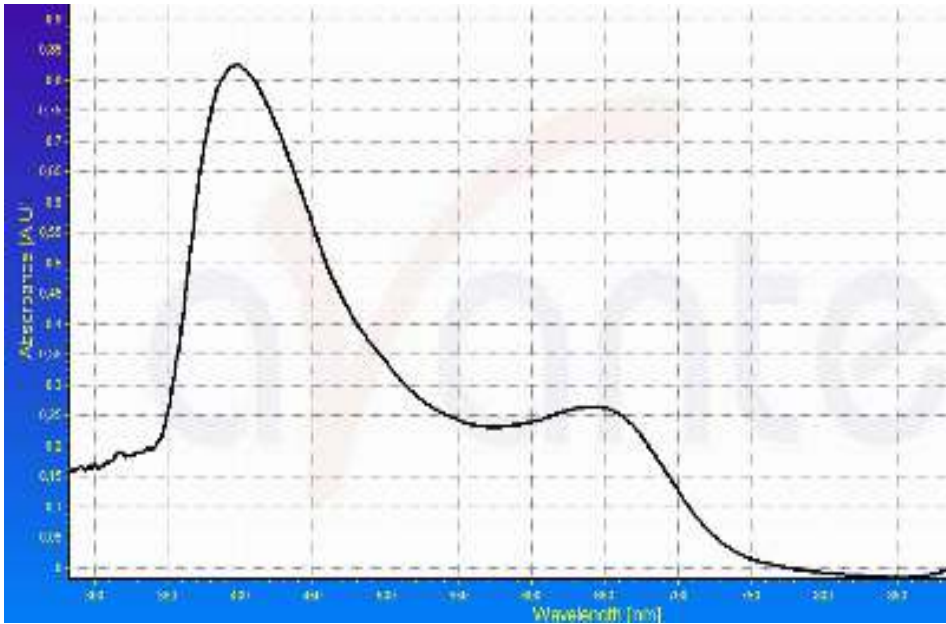
**6-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტეტრადეცილ-3'3'-დი-მეთილინდოლინი.** წინა ცდის ანალოგიურად, შესაბამისი ალდეჰიდის და ფუძის ეკვიმოლეკულური რაოდენობებიდან სათანადო გასუფთავების შემდეგ ვიღებდით წითელი ფერის ფისს.

**7-ჰიდროქსი-6-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტეტრა-დეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინი.** წინა ცდის ანალოგიურად, შესაბამისი ალდეჰიდის და ფუძის ეკვიმოლეკულური რაოდენობებიდან, სათანადო გასუფთავების შემდეგ ვიღებდით მწვანე ფერის ფისს.

**7-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ბენზოქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ოქტადეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინი.** წინა ცდის ანალოგიურად, 2-ჰიდროქსი-6-[(2',4'-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-ნაფთალდეჰიდის და 1-ოქტადეცილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდიდან სათანადო დამუშავებით მიღებული ფუძის ეკვიმოლეკულური რაოდენობებიდან, სათანადო გასუფთავების შემდეგ ვიღებდით მუქი წითელი ფერის ფისს.

**7-ჰიდროქსი-6-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტრიდე-ცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინი.** წინა ცდის ანალოგიურად, შესაბამისი ალდეჰიდის და ფუძის ეკვიმოლეკულური რაოდენობებიდან სათანადო გასუფთავების შემდეგ ვიღებდით მომწვანო-მოყავისფრო ფისს.

3) სინთეზირებული სპიროპირანების შთანთქმის სპექტრები



**სურ. 1.** 8-მეთოქსი-6-[(2',4'-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტეტრადეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინის შთანთქმის სპექტრი სპირტში.

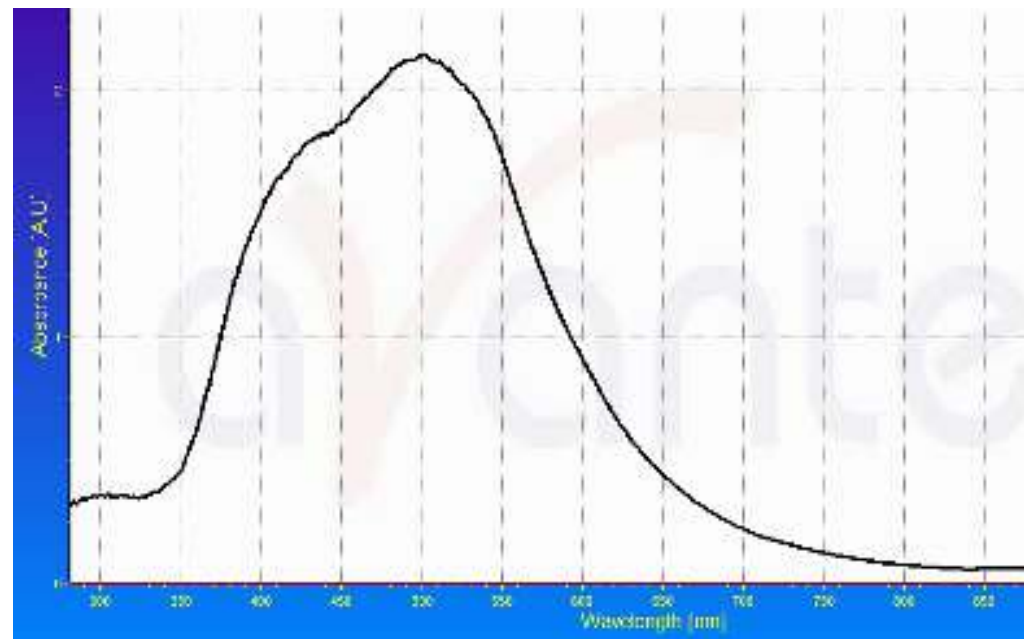


**სურ. 2.** 8-მეთოქსი-6-[(2',4'-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტეტრადეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინის შთანთქმის სპექტრი ტოლუოლში.

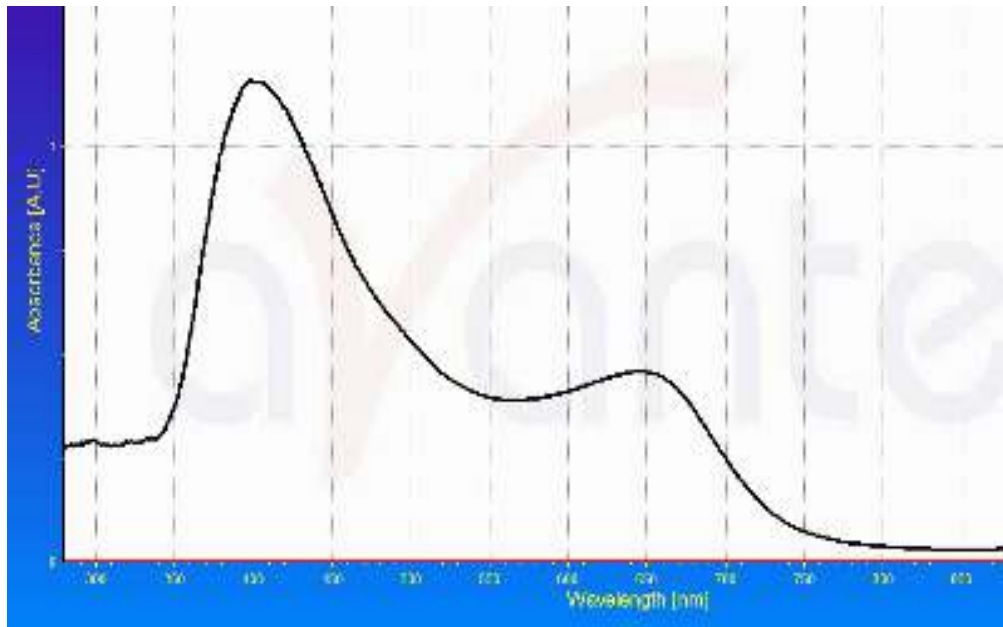




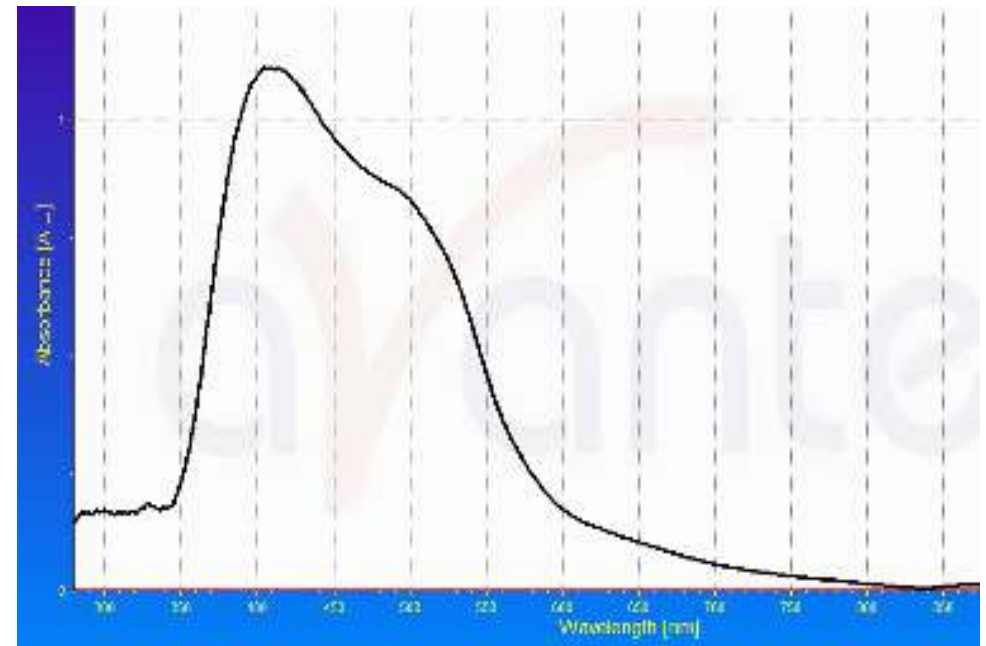
**სურ. 3.** 6-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტეტრადეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინის შთანთქმის სპექტრი სპირტში.



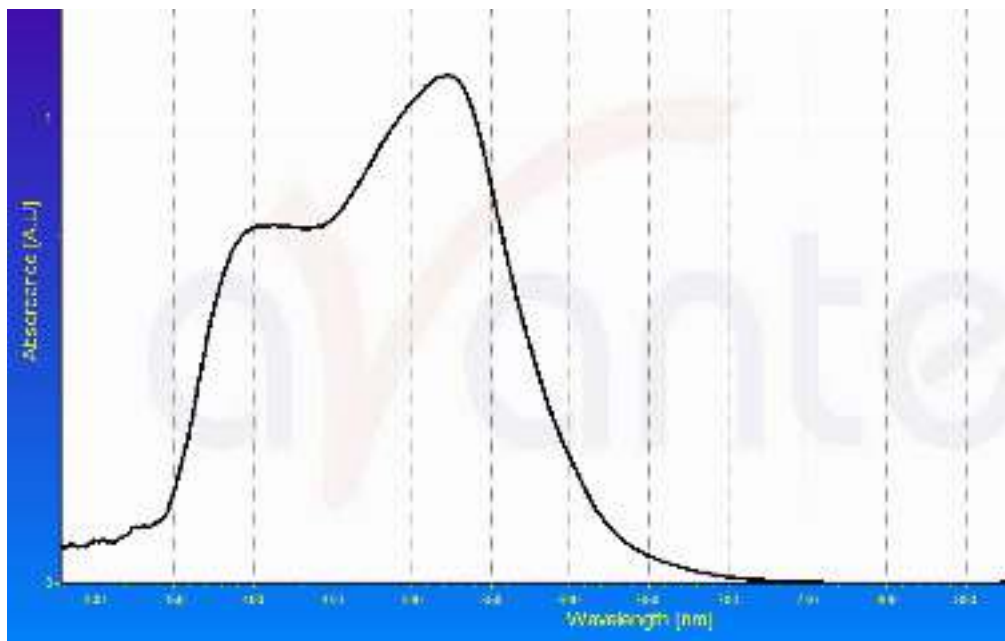
**სურ. 4.** 6-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტეტრადეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინის შთანთქმის სპექტრი ტოლუოლში.



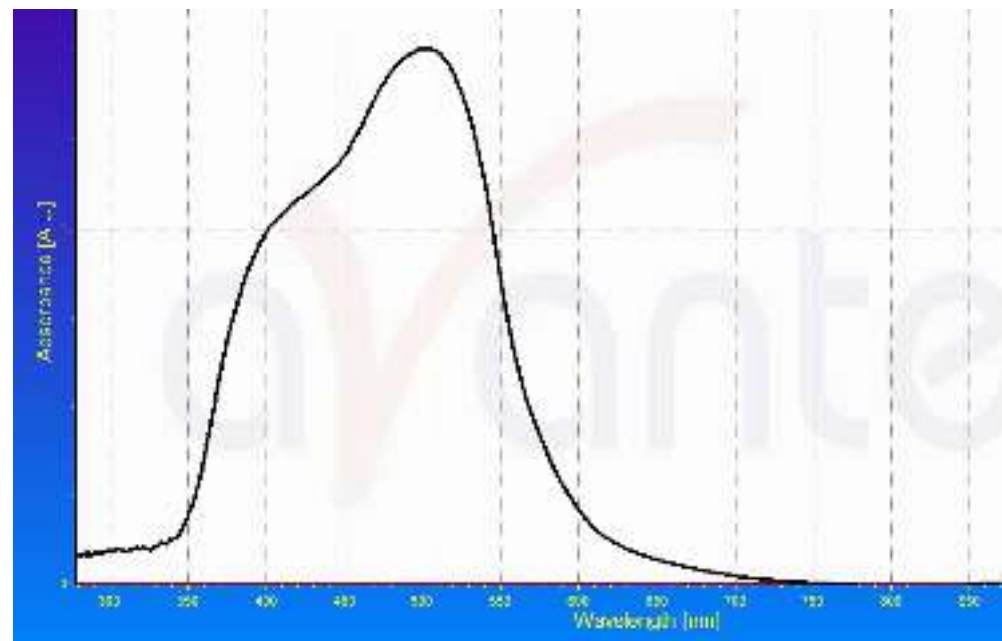
**სურ. 5.** 7-ჰიდროქსი-6-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტეტრადეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინის შთანთქმის სპექტრი სპირტში.



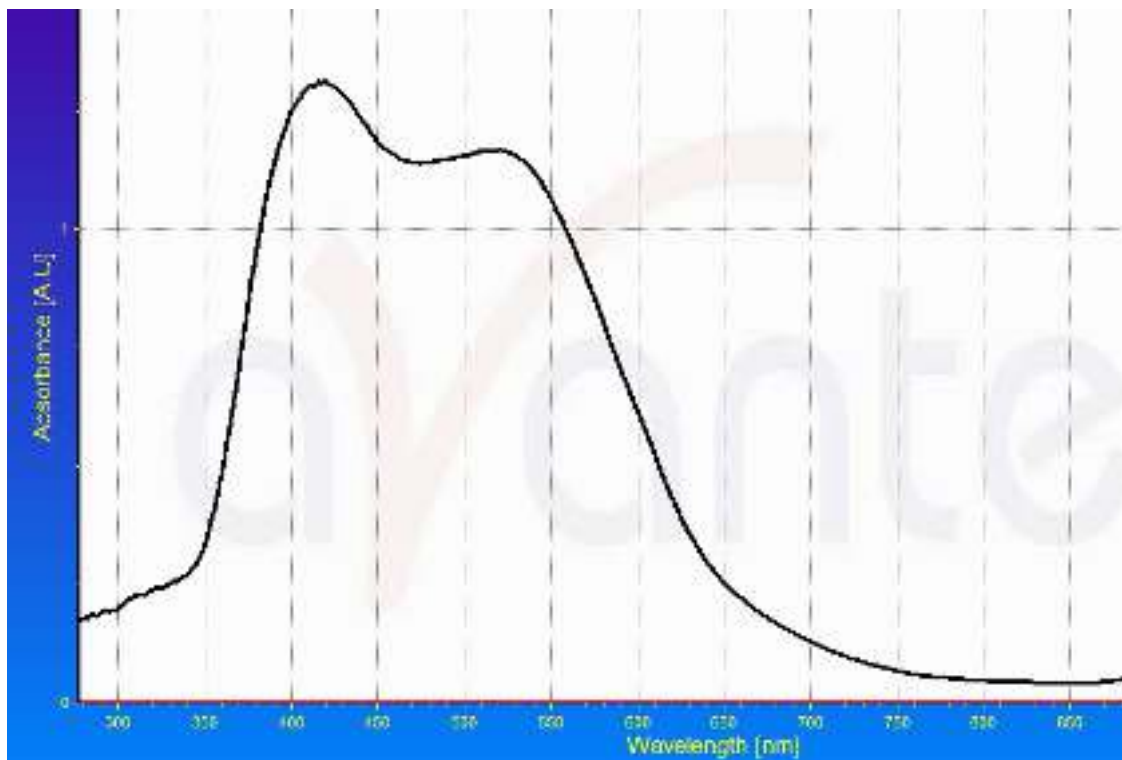
**სურ. 6.** 7-ჰიდროქსი-6-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტეტრადეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინის შთანთქმის სპექტრი ტოლუოლში.



**სურ. 7.** 7-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ბენზოქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ოქტადეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინის შთანთქმის სპექტრი სპირტში.

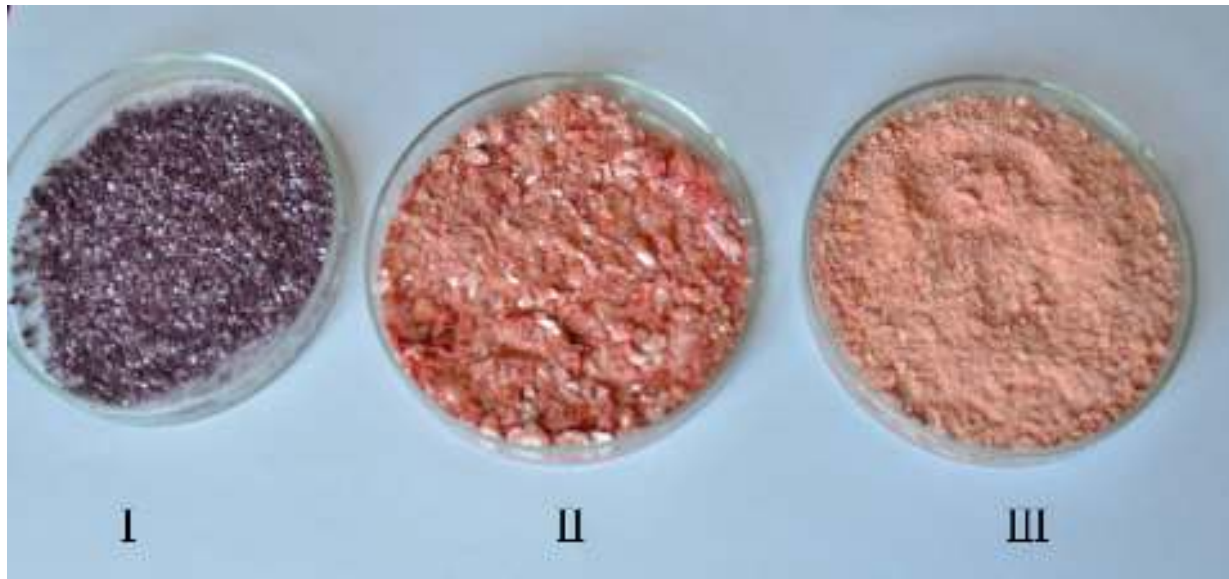


**სურ. 8.** 7-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ბენზოქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ოქტადეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინის შთანთქმის სპექტრი ტოლუოლში



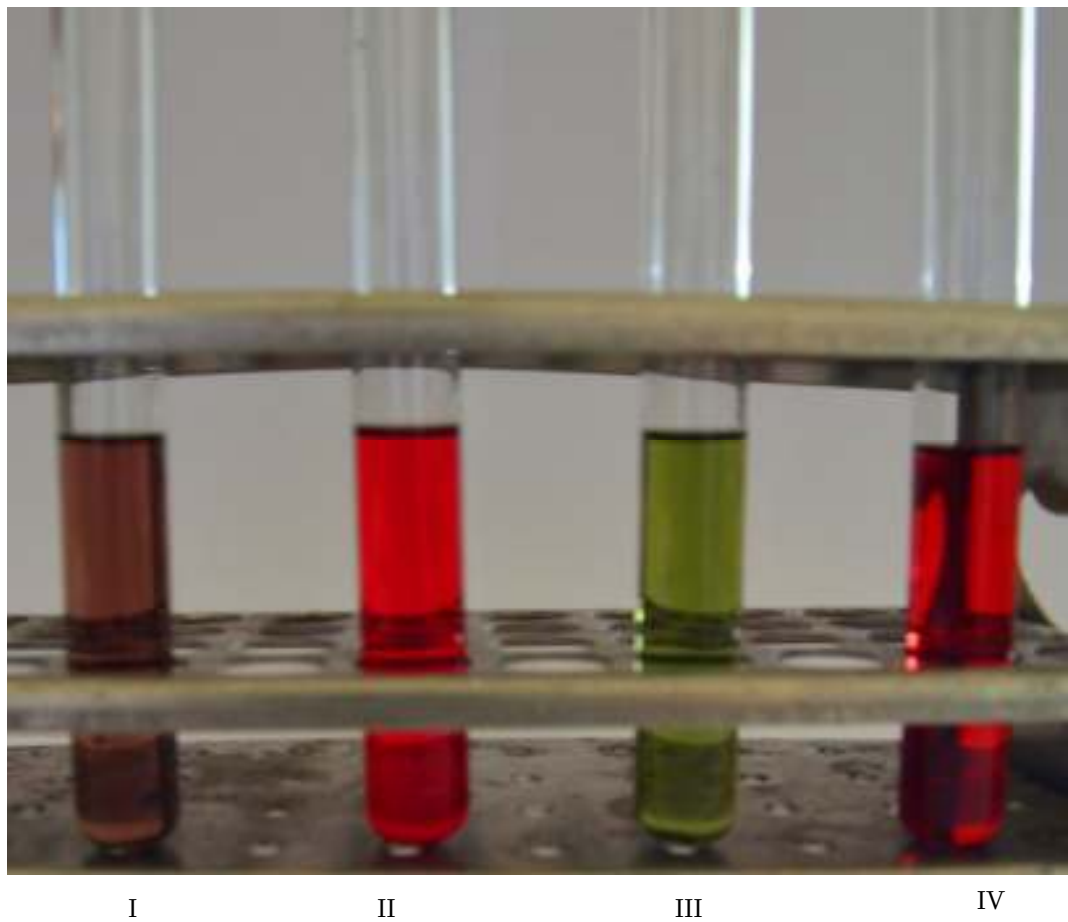
სურ. 9. 7-ჰიდროქსი-6-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტრიდეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინის შთანთქმის სპექტრი სპირტში.

1-ტეტრადეცილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდის, 1-ოქტადეცილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდის და 1-ტრიდეცილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდის ნიმუშების სურათები.



- I - 1-ოქტადეცილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდი;
- II - 1-ტეტრადეცილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდი;
- III - 1-ტრიდეცილ-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდი.

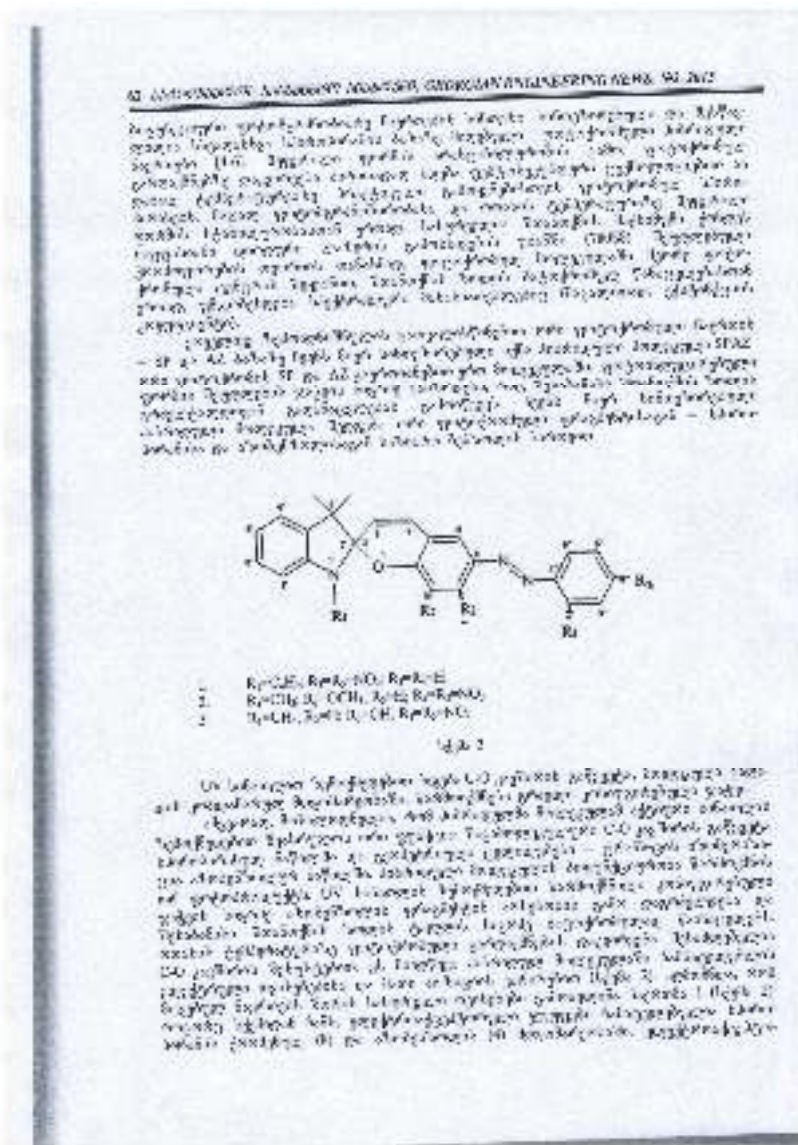
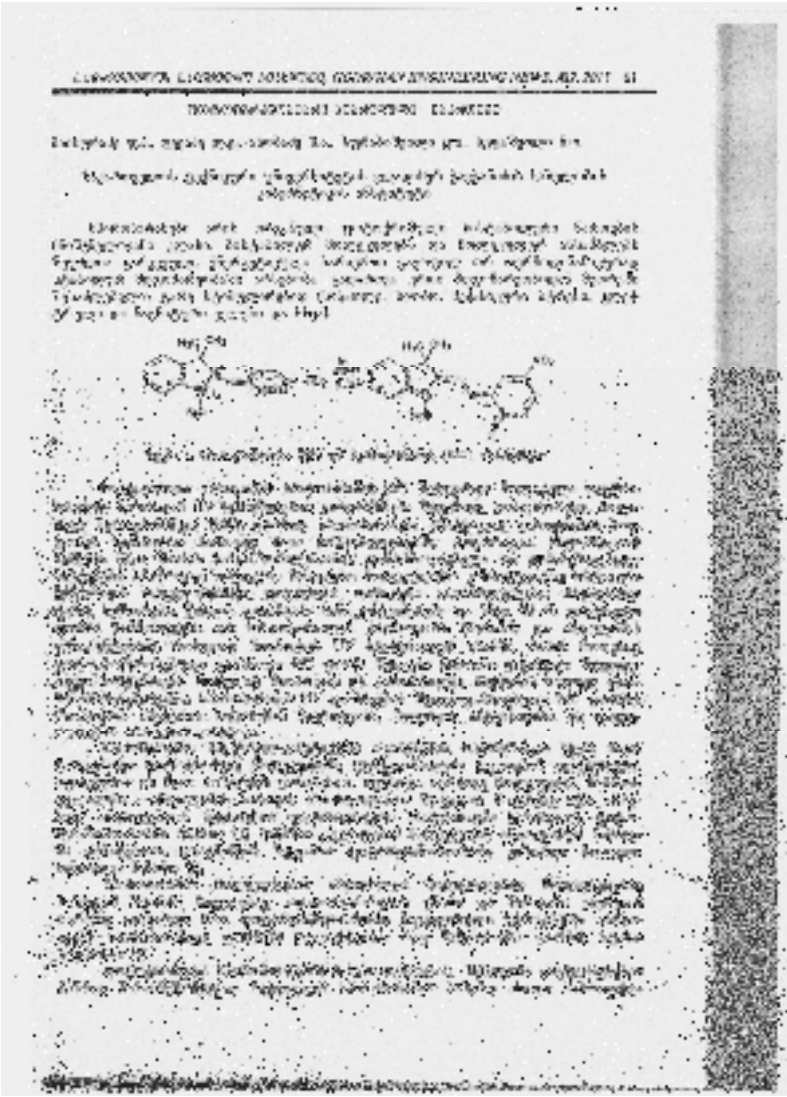
სინთეზირებული სპიროპირანების ნიმუშების სურათები სპირტში.



სურ. 2.

- I - 8-მეთოქსი-6-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტეტრადეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინი ;
- II - 6-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტეტრადეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინი;
- III - 7-ჰიდროქსი-6-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ტეტრა-დეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინი;
- IV - 7-[(2",4"-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ბენზოქრომენ-2-სპირო-2'-1'-ოქტადეცილ-3',3'-დიმეთილინდოლინი.

გამოკვეყნებული სტატიის ასლი







**1). 1,7-პროპან-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდის სინთეზის აღწერა:**

**1,7-პროპან-2-მეთილენ-3,3-დიმეთილინდოლინი.** 9,4გ (0,06მოლი) 1-ამინო-1,2,3,4-ტეტრაჰიდროქინოლინისა და 7,3გ(0,08მოლი) მეთილიზოპროპილკეტონის ნარევის ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე უკუმაცივრით 3 სთ განმავლობაში. ჭარბ კეტონს ვაცილებდით შემცირებული წნევის ქვეშ. დარჩენილ მასას ვამატებდით 38მლ 12%-იან გოგირდმჟავას და ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე 3 სთ განმავლობაში. გაცივების შემდეგ სარეაქციო ნარევის ვანიტრალეზით NaOH-ით (5გ), ვწვლილავდით დიეთილეთერით, ვაშრობდით KOH-ზე და ვხდიდით. ზეთისმაგვარი სითხის ძირითადი მასა ( $T_{\text{დუღ}} = 103-105^{\circ}\text{C}/1\text{მმ Hg}$  დაყოვნებისას კრისტალდება. ოქტანიდან გადაკრისტალების შემდეგ  $T_{\text{დუღ}}=51-53^{\circ}\text{C}$ . გამოსავლიანობა 70%.

**1,7-პროპან-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის იოდიდი.** ა) 0,008მოლ 1-ამინო-1,2,3,4-ტეტრაჰიდროქინოლინის მეთილიზოპროპილკეტონის ჰიდრაზონს (ნედლი პროდუქტი) ფრთხილად ურევდით 3მლ იოდწყალბადმჟავას ( $d=1,56$ ) ხსნარს 2მლ აბსოლუტურ სპირტში. ნარევის ვაყოვნებდით სიბნელებაში  $0^{\circ}\text{C}$ -ზე. რამდენიმე საათის შემდეგ გამოყოფილ ყავისფერ კრისტალებს ვფილტრავდით და ვაკრისტალავდით ეთანოლიდან.  $T_{\text{დუღ}}=284-285^{\circ}\text{C}$ . გამოსავლიანობა 80%.

ბ) 1,7-პროპან-2-მეთილენ-3,3-დიმეთილინდოლინის ეთერხსნარში ვატარებდით მშრალ იოდწყალბადს, კრისტალების გამოყოფის შეწყვეტამდე. ეთანოლიდან გადაკრისტალების შემდეგ  $T_{\text{დუღ}}=284-285^{\circ}\text{C}$ . შერეული სინჯი დეპრესიას არ იძლევა.

**2). აღნიშნული მარილის საფუძველზე მიღებული სპიროპირანების სინთეზის აღწერა**

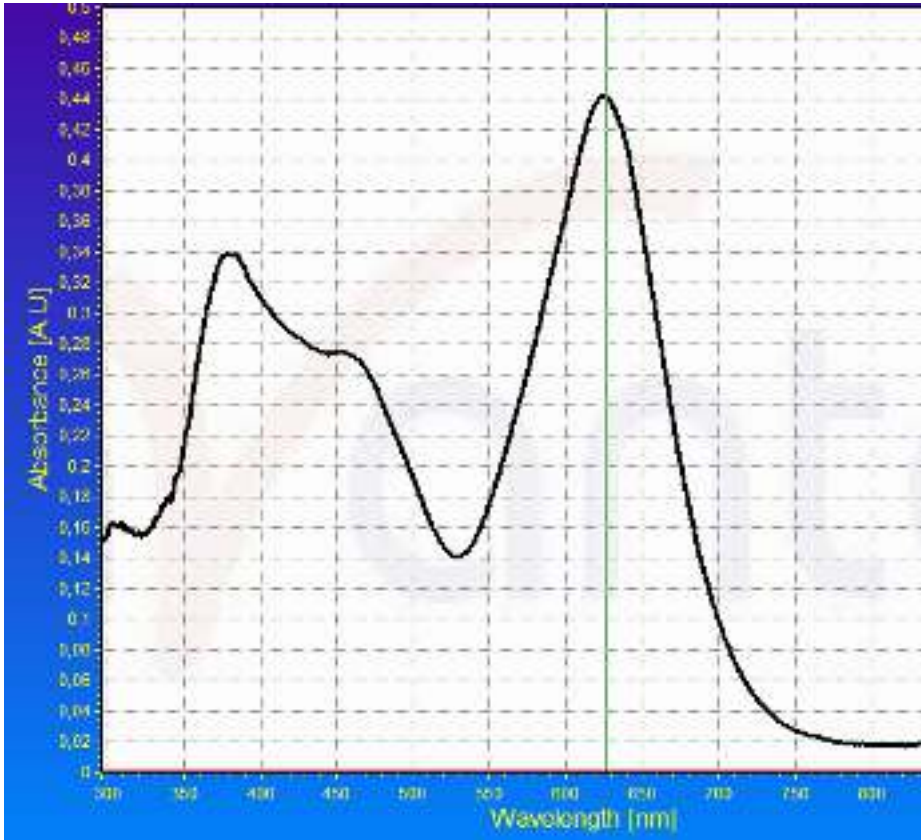
**6-[4"-ნიტროფენილდიაზენილ]-8-ნიტრო-2H-ქრომენ-2-სპირო-1',7'-პროპან-3',3'-დიმეთილინდოლინი(IV).** ვიღებდით 0,3გ 2-ჰიდროქსი-3-ნიტრო-5-[(4-ნიტროფენილდიაზენილ) ბენზალდეჰიდის ვხსნიდით 30მლ სპირტში უკუმაცივრით დუღებით. შემდეგ 0,52გ 1,7-პროპან-2,3,3-ტრიმეთილინდოლენინის მარილს ვშლიდით ტუტით, ვწვლილავდით ეთერით. ეთერის მოცილების შემდეგ, ნარჩენს ვხსნიდით 20მლ სპირტში და თბილ ხსნარს ვამატებდით შესაბამისი ალდეჰიდის თბილ ხსნარზე. დამატებისთანავე შეიმჩნეოდა შეფერვა, გათბობას ვაგრძელებდით რამდენიმე წუთის განმავლობაში. ვიღებდით მომწვანო ფერის კრისტალებს. მეორე დღეს ვფილტრავდით და ვიღებდით 0,6გ მიზნობრივ პროდუქტს.  $T_{\text{დუღ}}=240-241,5^{\circ}\text{C}$ . გამოსავლიანობა 80%.

**8-მეთოქსი-6-[(4"-ნიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-1',7'-პროპან-3',3'-დიმეთილინდოლინი(V).** 0,2გ 2-ჰიდროქსი-3-მეთოქსი-5-[(4'-ნიტროფენილ) დიაზენილ] ბენზალდეჰიდის და 0,22გ 1,7-პროპან-2,3,3-ტრიმეთილინდოლინის იოდმარილის ურთიერთქმედებით (კონდენსაციით) წინა ცდის ანალოგიურად ვიღებდით მოყავისფრო კრისტალებს.  $T_{\text{დუღ}}=183-184^{\circ}\text{C}$ . გამოსავლიანობა 70%.

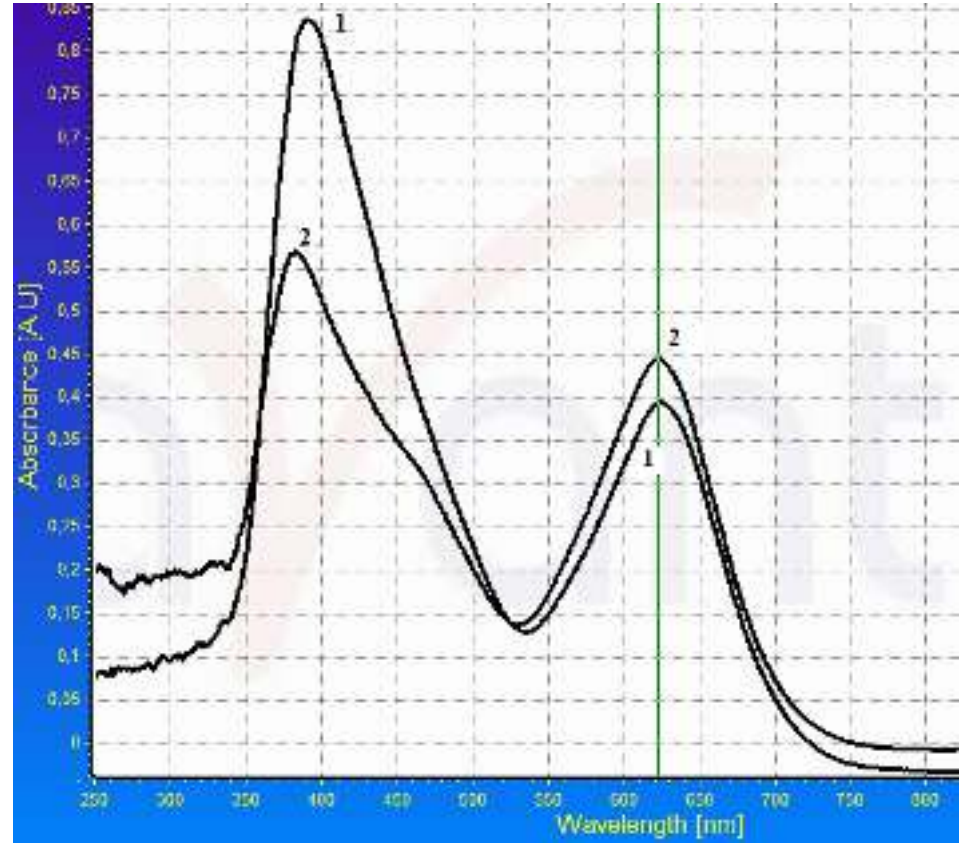
**7-ჰიდროქსი-6-[(4"-ნიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-1',7'-პროპან-3',3'-დიმეთილინდოლინი(VI).** წინა ცდის ანალოგიურად შესაბამისი ალდეჰიდის და ფუძის ეკვიმოლექვალური რაოდენობის ცხელი ხსნარების შერევით ვიღებდით მუქი მწვანე ფერის ხსნარს, საიდანაც ერთდღიანი დაყოვნებით გამოიყოფოდა მწვანე ფერის კრისტალები.  $T_{\text{დუღ}}=176-180^{\circ}\text{C}$ . გამოსავლიანობა 75%.

აღნიშნული სპიროპირანები კარგად იხსნება აცეტონში და ზომიერად ბენზოლსა და სპირტში, სხვადასხვა გამხსნელებში სხვადასხვა შეფერილობისაა.

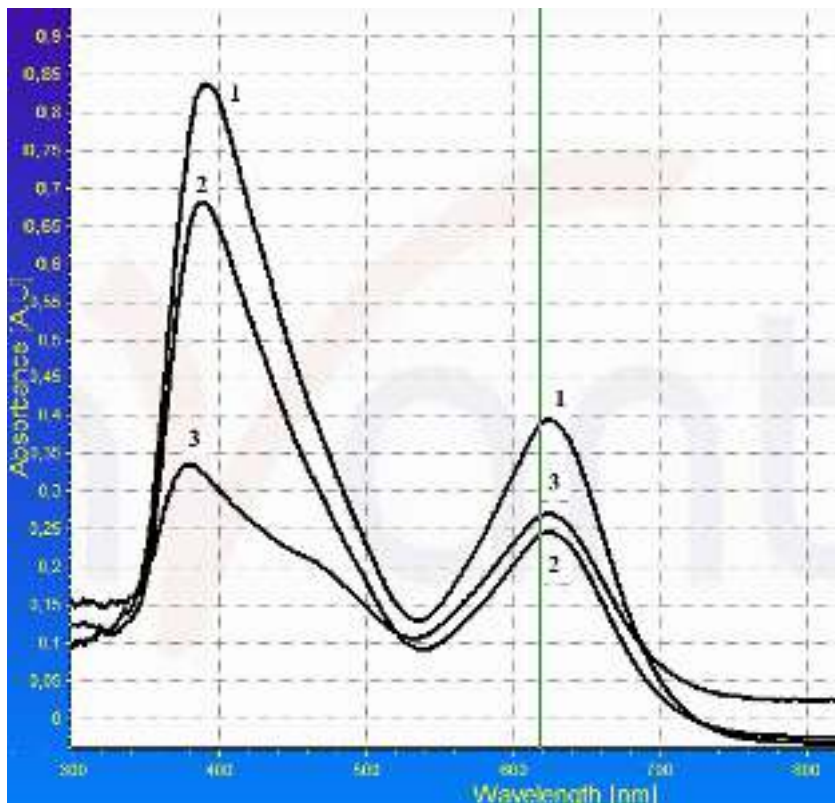
ა). მიღებული სპიროპირანების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების შესწავლა.



სურ. 1. სპიროპირანი IV (SP<sub>THQAZ</sub>) ბენზოლში ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი. ახლად დამზადებული ხსნარი.



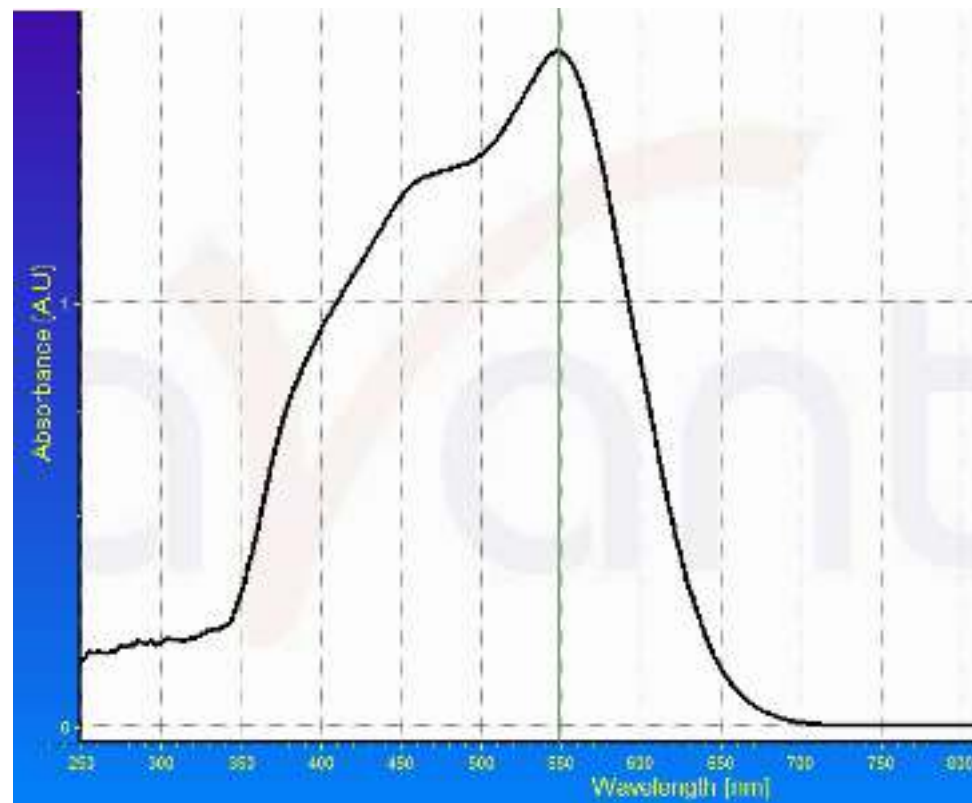
სურ. 2. სპიროპირანი IV (SP<sub>THQAZ</sub>) ბენზოლში ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი. 1 – სიბნელეში დაყოვნებული ხსნარი (48 სთ), რომელშიც დამყარებულია თერმოდინამიკური წონასწორობა, 2 – დასხივებული UV სინათლით (ფილტრი -УФС-1) 20 წუთი, მანძილი 20 სმ.



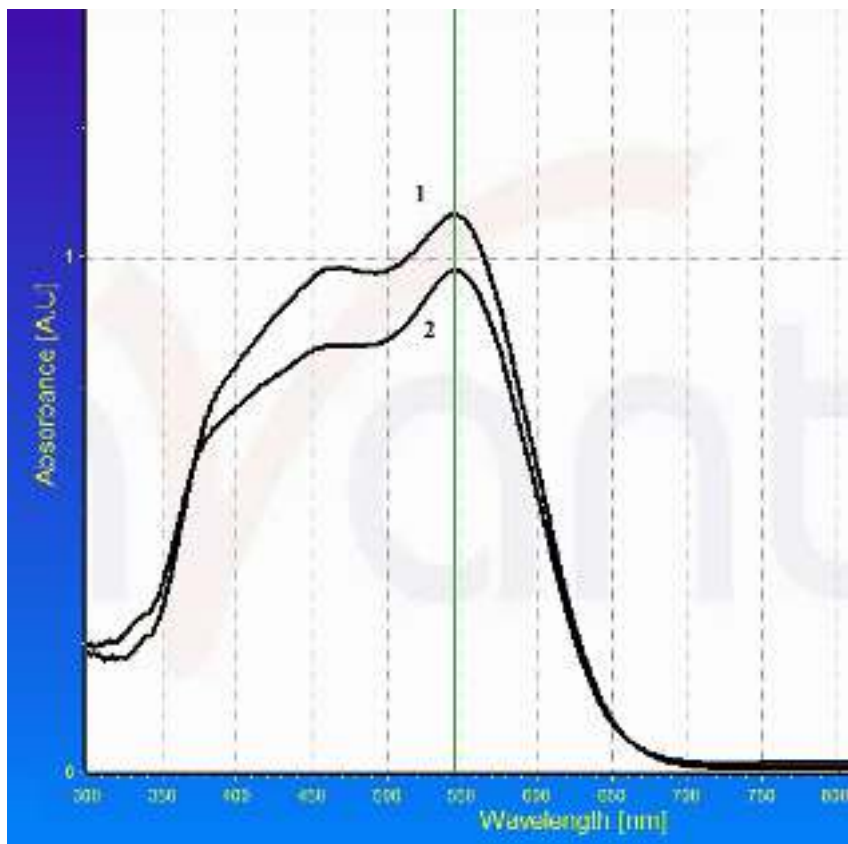
**სურ. 3.** სპიროპირანი IV ( $SP_{THQ}AZ$ ) ბენზოლში ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი.

1- სიბნელეში დაყოვნებული ხსნარი (48 სთ), რომელშიც დამყარებულია თერმოდინამიკური წონასწორობა;

2 – დაყოვნებული დღის სინათლეზე (48სთ); 3 – ხილული სინათლით დასხივებული (ფილტრი ЖС-16) 20 წუთი, მანძილი 20 სმ.



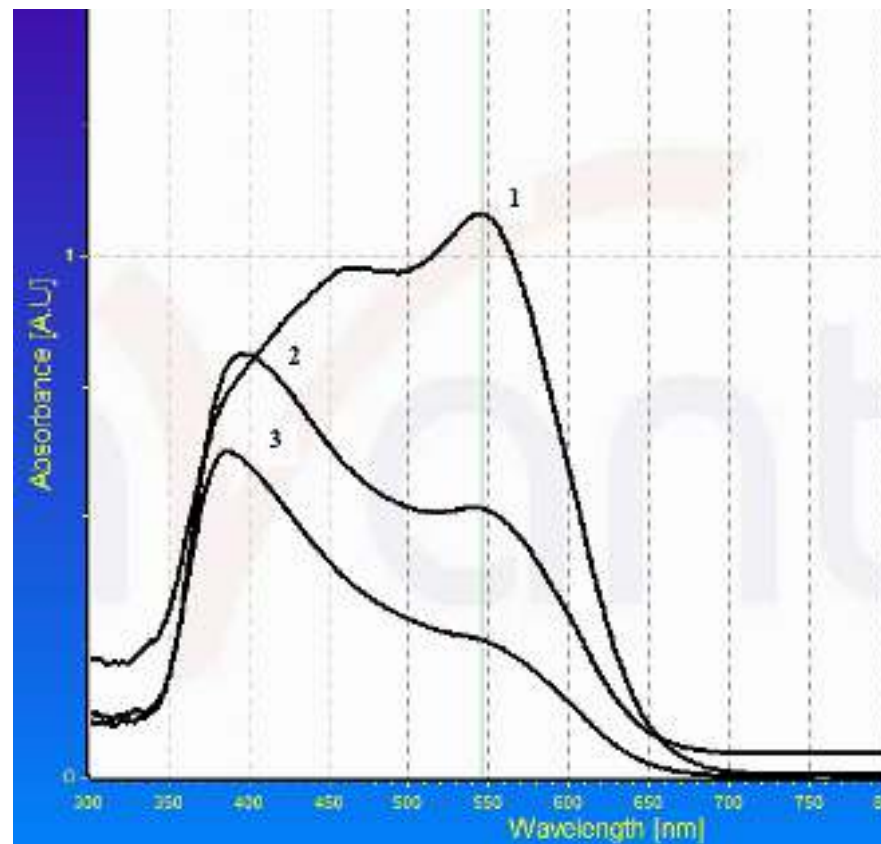
**სურ. 4.** სპიროპირანი IV ( $SP_{THQ}AZ$ ) ეთანოლში ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი. ახლად დამზადებული ხსნარი.



**სურ. 5.** სპიროპირანი IV (SP<sub>ThqAZ</sub>) ეთანოლში ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი.

1- სიბნელეში დაყოვნებული ხსნარი (48 სთ), რომელშიც დამყარებულია თერმოდინამიკური წონასწორობა,

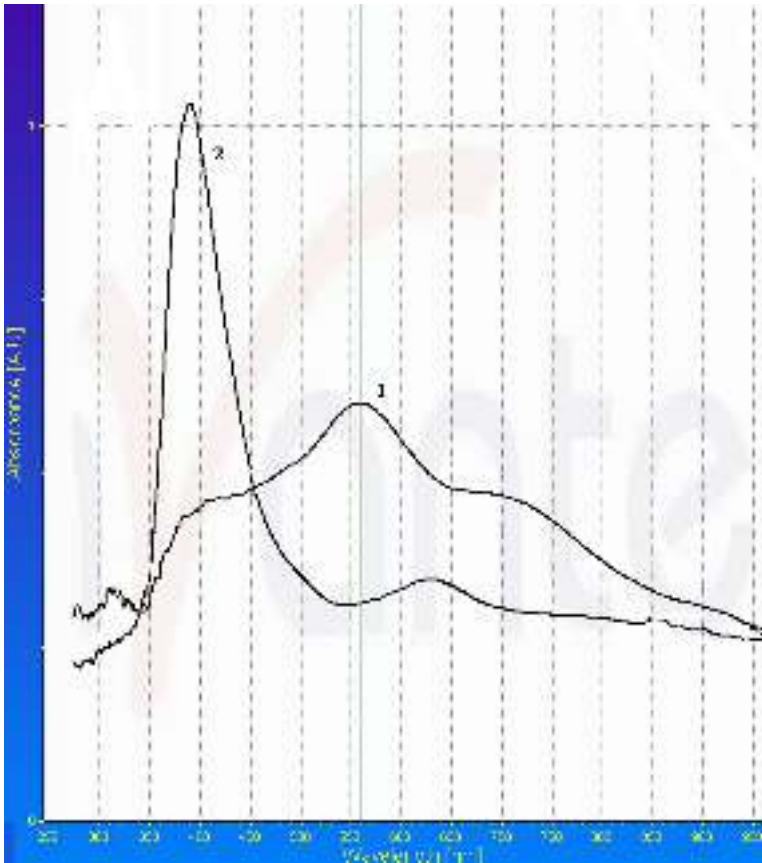
2 - დასხივებული UV სინათლით (ფილტრი -УФС-1) 20 წუთი, მანძილი 20 სმ.



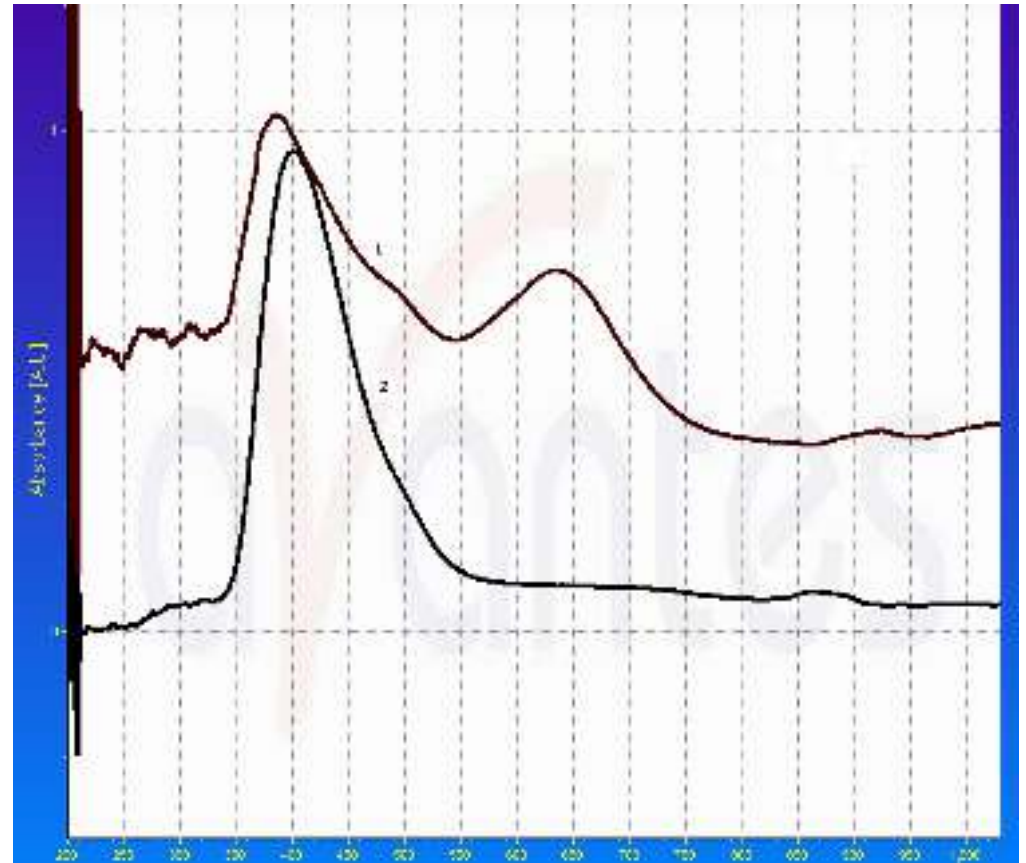
**სურ. 6.** სპიროპირანი IV (SP<sub>ThqAZ</sub>) ეთანოლში ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი.

1 - სიბნელეში დაყოვნებული ხსნარი (48 სთ), რომელშიც დამყარებულია თერმოდინამიკური წონასწორობა;

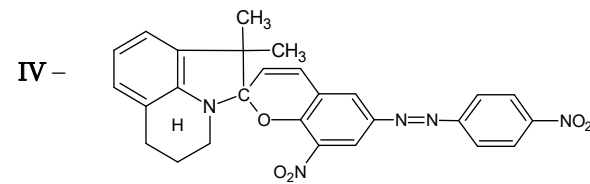
2 - ხილული სინათლით დასხივებული (ფილტრი ЖС-16) 20 წუთი, მანძილი 20 სმ; 3 - დაყოვნებული დღის სინათლეზე ( 48 სთ).



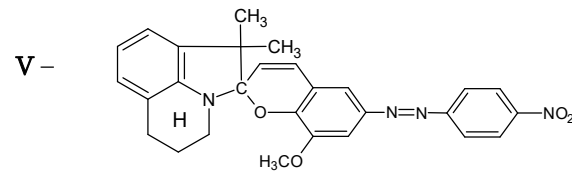
**სურ. 7.** სპიროპირანი V-ის ელექტრონული შთანთქმის სპექტრები: 1 - ეთანოლში, 2 - ბენზოლში.



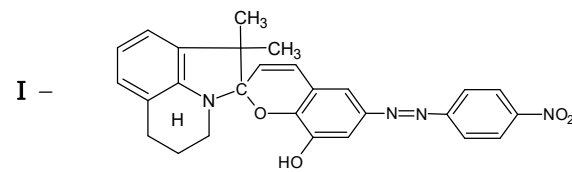
**სურ. 8.** სპიროპირანი VI-ის ელექტრონული შთანთქმის სპექტრები: 1 - ეთანოლში, 2 - ბენზოლში.



6-[4"-ნიტროფენილდიაზენილ]-8-ნიტრო-2H-ქრომენ-2-სპირო-1',7'-პროპან-3',3'-დიმეთილინდოლინი



8-მეთოქსი-6-[(4"-ნიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-1',7'-პროპან-3',3'-დიმეთილინდოლინი



7-ჰიდროქსი-6-[(4"-ნიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-1',7'-პროპან-3',3'-დიმეთილინდოლინი

**1. 1,2,3,3-ტეტრამეთილ-4-აზაინდოლენინის იოდიდის სინთეზის აღწერა;**

**3-ამინოპირიდინი.** სარევიტ აღჭურვილ და ყინულის და მარილის ნარევი ჩაშვებულ აბაზანაში 1 ლიტრიან ჭიქაში ვათავსებდით ნატრიუმის ტუტის (37,5გ) ხსნარს წყალში (400მლ). ამ ხსნარს მორევის პირობებში ვამატებდით ბრომს(47,9გ (15,1მლ)), 0°C-ზე ერთბაშად, ენერგიული მორევის პირობებში ვამატებდით ნიკოტინამიდს (30,0გ). 15წუთიანი მორევის შემდეგ ხსნარი გამჭვირვალე ხდებოდა. მარილის და ყინულის ნარევიან აბაზანას ვცვლიდით 75°C-მდე გაცხელებული წყლის აბაზანით და ხსნარს ამ ტემპერატურაზე ურევდით 45წთ განმავლობაში, ვაცივებდით ოთახის ტემპერატურამდე და ვაჯერებდით მარილხსნარით (85გ მარილი) და ვწვლილავდით ეთერით მუდმივი მოქმედების ექსტრაქტორით 40სთ განმავლობაში. ეთერიანი ექსტრაქტების მოცულობას ვამცირებდით 0,5ლ-მდე, ვაშრობდით გრანულირებული ნატრიუმის ტუტით, ვფილტრავდით, ვაცილებდით გამხსნელს წყლის აბაზანაზე დაბალი წნევის ქვეშ. ვაცივებისას ნარჩენი მასიდან ვიღებდით მუქი წითელი ფერის კრისტალებს 20-21გ,  $T_{\text{დ}}=62^{\circ}\text{C}$ . გასუფთავების მიზნით ნედლ ნივთიერებას ვხსნიდით 160მლ ბენზოლის და 40მლ პეტროლეინის ეთერის ნარევი და ვაცივებდით წყლის აბაზანაზე 30წთ განმავლობაში უკუმაცივრით აღჭურვილ კოლბაში 2,5გააქტიურებულ ნახშირთან და 1,0გ ნატრიუმის ჰიდროსულფიტთან ერთად, ხსნარს ცხლად ვფილტრავდით და ფილტრს ვრეცხავდით იგივე გამხსნელების ნარევიტ (25-30მლ ულუფებით). ხსნარს ვაცივებდით ოთახის ტემპერატურამდე და მთელი ღამის განმავლობაში ვტოვებდით მაცივარში. გამოყოფილ ნალექს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით 25-30მლ პეტროლეინის ეთერით და ვაშრობდით ვაკუუმ-ექსიკატორში. ვიღებდით 14გ 3-ამინოპირიდინს. გამოსავლიანობა 62%,  $T_{\text{დ}}=62-64^{\circ}\text{C}$ .

**იზოპროპილმეთილკეტონ-3-პირიდინილიზიდრაზონი.** ამინოპირიდინს (47გ) ვხსნიდით კონცენტრირებულ HCl-ში (500მლ) და ვაცივებდით ყინულის და მარილის ნარევიტ.  $-2-3^{\circ}\text{C}$  ( $-5^{\circ}\text{C}$ -მდე) ტემპერატურაზე წვეთობით მორევის პირობებში ვამატებდით  $\text{NaNO}_2$ (36გ) ხსნარს წყალში(300მლ). შემდეგ ულუფობით ენერგიული მორევის პირობებში ვამატებდით  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (300გ) ხსნარს კონცენტრირებულ HCl-ში (250მლ), იგივე ტემპერატურის შენარჩუნებით. პროდუქტს ვიღებდით ღია ყვითელი კრისტალური ნივთიერების სახით 3 საათიანი დაყოვნების შემდეგ ხსნარს ვფილტრავდით. მიღებული პროდუქტი არის 3-ჰიდრაზინოპირიდინის ორმაგი მარილი  $\text{SnCl}_2$ -თან. მიღებულ მარილს ურევდით მეთილიზოპროპილკეტონს (200მლ) და ჭარბი ნატრიუმის ტუტის ხსნარს. ნარევის ვწვლილავდით ეთერით, ვაშრობდით უწყლო პოტაშზე. ეთერს და ჭარბ კეტონს ვაცილებდით ვაკუუმზე. დარჩენილი მასა კოლბაში გადატანის დროს მყარდებოდა. ვიღებდით 34გ ნედლ ჰიდრაზონს.

**2,3,3-ტრიმეთილ-4-აზაინდოლენინი.** ნედლ ჰიდრაზონს (34გ) ვაცივებდით უწყლო  $\text{ZnCl}_2$ -თან (0,5გ). ამიაკის გამოყოფა იწყებოდა  $170^{\circ}\text{C}$ -ზე, ინტენსიური გამოყოფა  $190^{\circ}\text{C}$ -ზე. გაცხელებას ვაგრძელებდით 4სთ განმავლობაში. ვხდიდით კლაიზენის კოლბაში ვაკუუმში.

I ფრაქციის  $T_{\text{დ}}=73-107^{\circ}\text{C}$   $p=1,5\text{მმ Hg}$ ;

II ფრაქციის  $T_{\text{დ}}=107-160^{\circ}\text{C}$ .

I ფრაქცია ძირითადად წარმოადგენდა 3-ამინოპირიდინს. II ფრაქციას ვხდიდით განმეორებით იგივე წნევაზე. ვიღებდით 6გ სამიზნე პროდუქტს - 2,3,3-ტრიმეთილ-4-აზაინდოლენინს.

**1,2,3,3-ტეტრამეთილ-4-აზაინდოლენინის იოდიდი.** აღნიშნულ ფუძეს (3გ) ვამატებდით ჭარბი რაოდენობის მეთილიოდიდს და ვაცივებდით შექერწილ ამპულაში 4სთ განმავლობაში  $100^{\circ}\text{C}$ -ზე (წყლის აბაზანაზე) გამოიყოფოდა მუქი ყავისფერი მასა, ვფილტრავდით. ვაცივების შემდეგ კრისტალებს ვრეცხავდით სპირტის და აცეტონის ცივი ნარევიტ. ვიღებდით სამიზნე პროდუქტს, 1,2,3,3-ტეტრამეთილ-4-აზაინდოლენინის იოდიდს (3გ),  $T_{\text{დ}}=252-253^{\circ}\text{C}$  (დაშლით), გამოსავლიანობა 42%.

## 2. აღნიშნული მარილის საფუძველზე მიღებული სპიროპირანების სინთეზის აღწერა;

**8-ნიტრო-6-[(4'-ნიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმეთილ-4'-აზაინდოლინი.** სარევიტო, უკუმაცივრით და საწვეთი ძაბრით აღჭურვილ სამყელა კოლბაში ვათავსებდით 1,2,3,3-ტეტრამეთილ-4-აზაინდოლენინის იოდიდს (0,5გ), ვხსნიდით პირიდინში (20მლ), ვამატებდით რამდენიმე წვეთ პიპერიდინს და წვეთობით ვამატებდით 2-ჰიდროქსი-3-ნიტრო-5-[(4'-ნიტროფენილ)დიაზენილ]ბენზალდეჰიდის ცხელ ხსნარს სპირტში (20მლ). ნარინჯისფერი ხსნარი იფერებოდა მოწითალო-იისფრად. რეაქციას ვწყვეტდით, მაშინ როცა ფერის ცვლილება აღარ შეიმჩნეოდა. ვიღებდით მუქ ყავისფერ კრისტალებს (0,56გ),  $T_{\text{ლ}}=264-266^{\circ}\text{C}$ , გამოსავლიანობა 71%.

**6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმეთილ-4'-აზაინდოლინი.** 1,2,3,3-ტეტრამეთილ-4-აზაინდოლენინის იოდიდს (0,5გ) ვხსნიდით პირიდინში (20მლ) ვამატებდით რამდენიმე წვეთ პიპერიდინს და წვეთობით ვამატებდით 2-ჰიდროქსი-5-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ] ბენზალდეჰიდის (0,6გ) ცხელ ხსნარს სპირტში (20მლ). დაყოვნების შემდეგ ვიღებდით 0,6გ მოყავისფრო კრისტალებს  $T_{\text{ლ}}=209-211^{\circ}\text{C}$ , 70% გამოსავლიანობა.

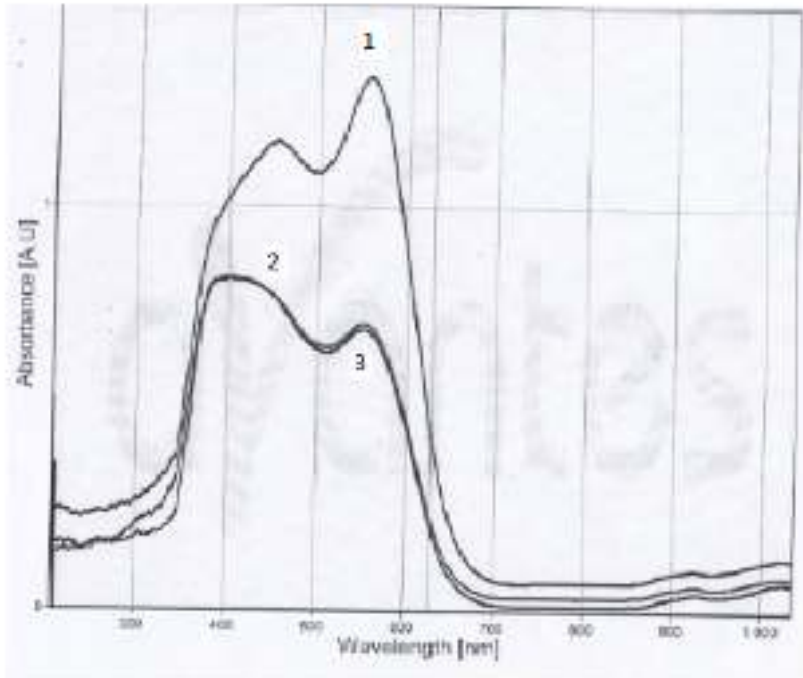
**8-მეთოქსი-6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმეთილ-4'-აზაინდოლინი.** 1,2,3,3-ტეტრამეთილ-4-აზაინდოლენინის იოდიდს (0,5გ) ვხსნიდით პირიდინში (20მლ), ვამატებდით რამდენიმე წვეთ პიპერიდინს და წვეთობით ვამატებდით 2-ჰიდროქსი-3-მეთოქსი-5-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]ბენზალდეჰიდის (0,57გ) ხსნარს პირიდინში (20მლ). შეიმჩნეოდა მომწვანო შეფერვა. ხსნარიდან წყლით დალექვით ვიღებდით მყარ მასას, რომელიც სპირტიდან გადაკრისტალების შემდეგ იძლეოდა მწვანე ფერის კრისტალებს (0,7გ),  $T_{\text{ლ}}=190-191^{\circ}\text{C}$ , გამოსავლიანობა 84%.

**7-ჰიდროქსი-6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმეთილ-4'-აზაინდოლინი.** სინთეზს ვახორციელებდით წინა ცდის ანალოგიურად იოდმარილზე (0,5გ) შესაბამისი ალდეჰიდის ეკვიმოლექულური რაოდენობის დამატებით. სპირტიდან გადაკრისტალების შემდეგ ვიღებდით მომწვანო-მოყავისფრო კრისტალებს, (0,75გ)  $T_{\text{ლ}}=179-180^{\circ}\text{C}$ , გამოსავლიანობა რაოდენობრივია.



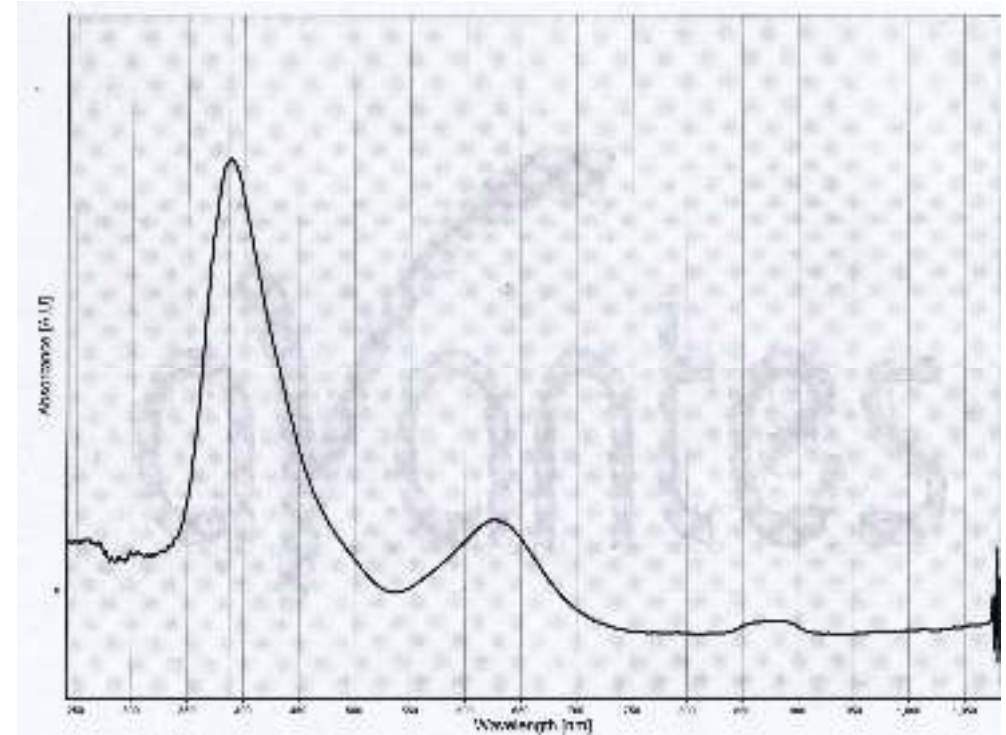
3). მიღებული სპიროპირანების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების შესწავლა.

სინთეზირებული სპიროპირანების ელექტრონული შთანთქმის სპექტრული მახასიათებლების ამსახველი მრუდები.

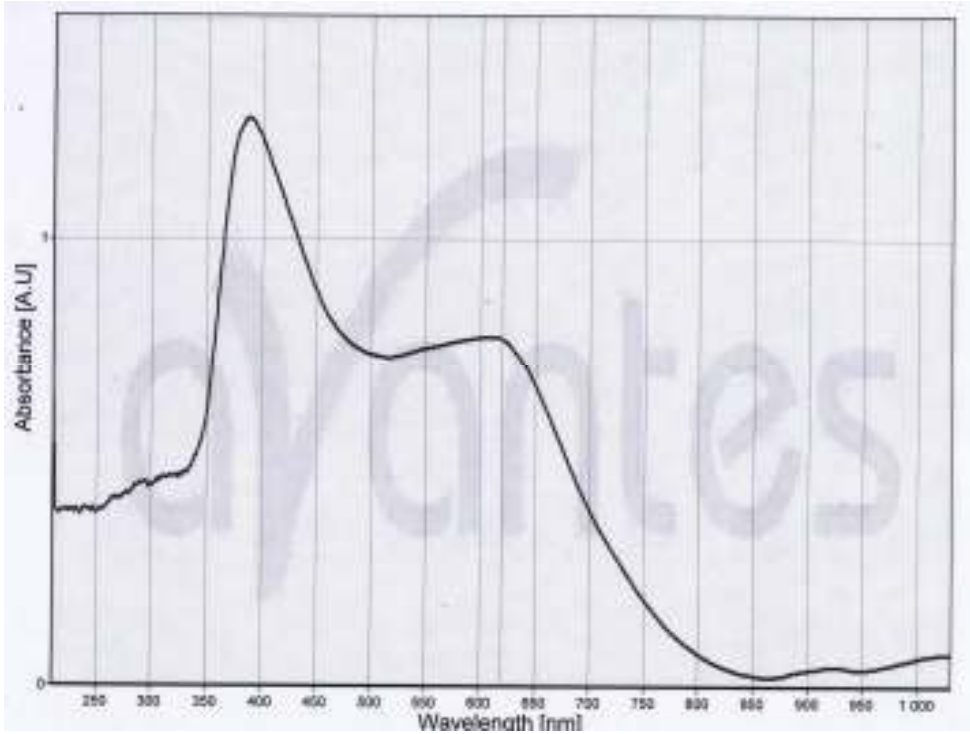


**სურ. 1.** ნაერთის 1 (8-ნიტრო-6-[(4'-ნიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმეთილ-4'-აზაინდოლინი) ეთანოლხსნარის შთანთქმის სპექტრი:

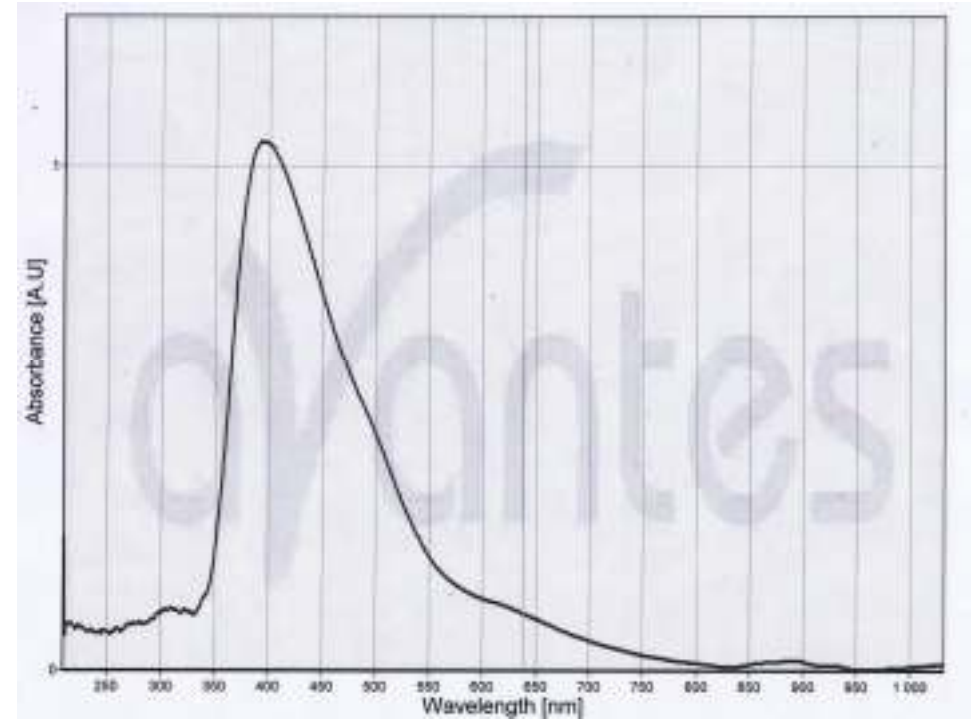
- 1- თერმოდინამიკურ წონასწორობაში;
- 2- გასხივებული UV სინათლით;
- 3 - გასხივებული ხილული სინათლით.



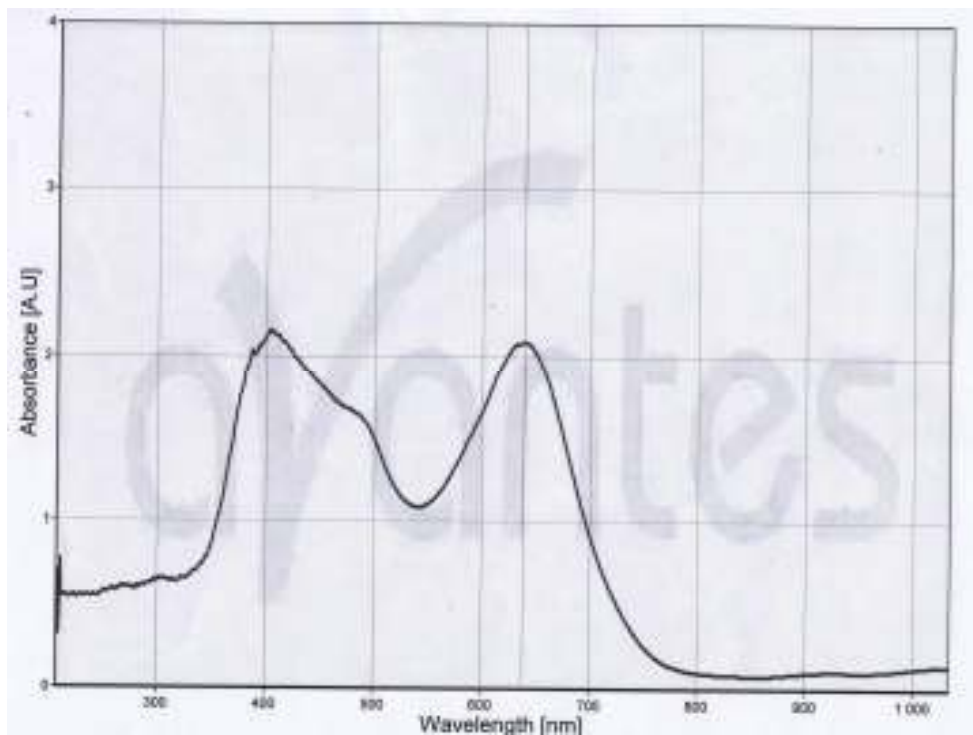
**სურ. 2.** ნაერთის 1 (8-ნიტრო-6-[(4'-ნიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმეთილ-4'-აზაინდოლინი) ტოლუოლხსნარის შთანთქმის სპექტრი.



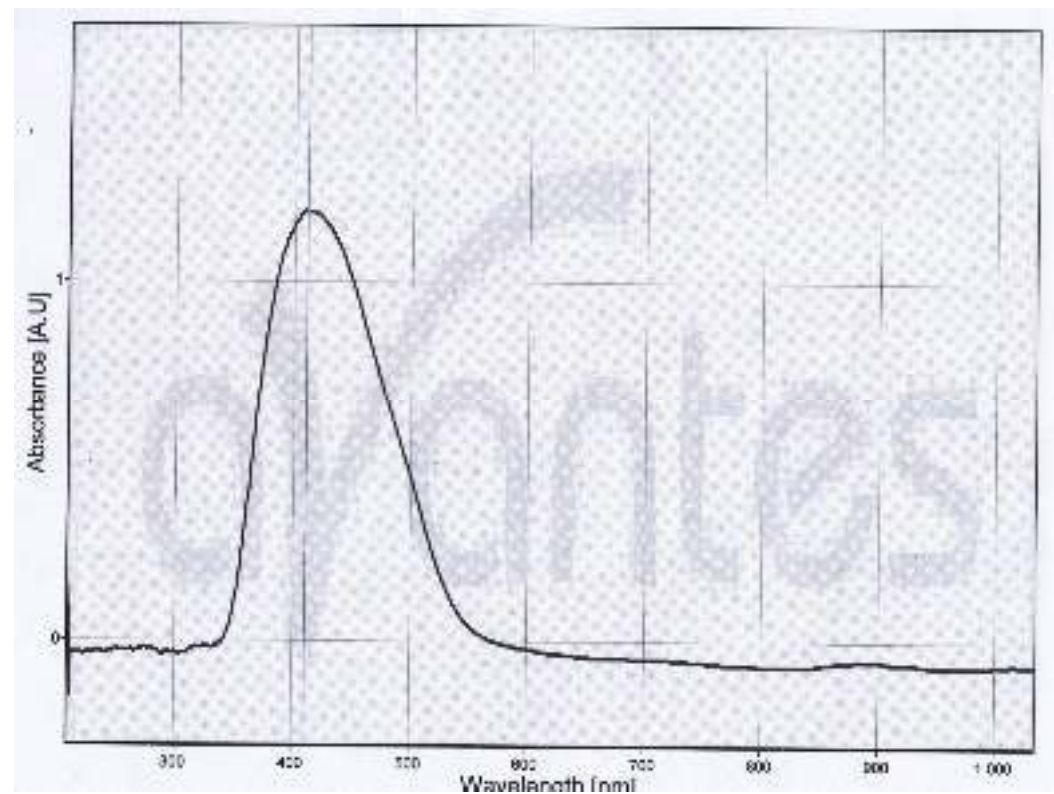
**სურ. 3.** ნაერთის 2 (8-მეთოქსი-6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმეტილ-4'-აზაინდოლინი) ეთანოლსნარის შთანთქმის სპექტრი.



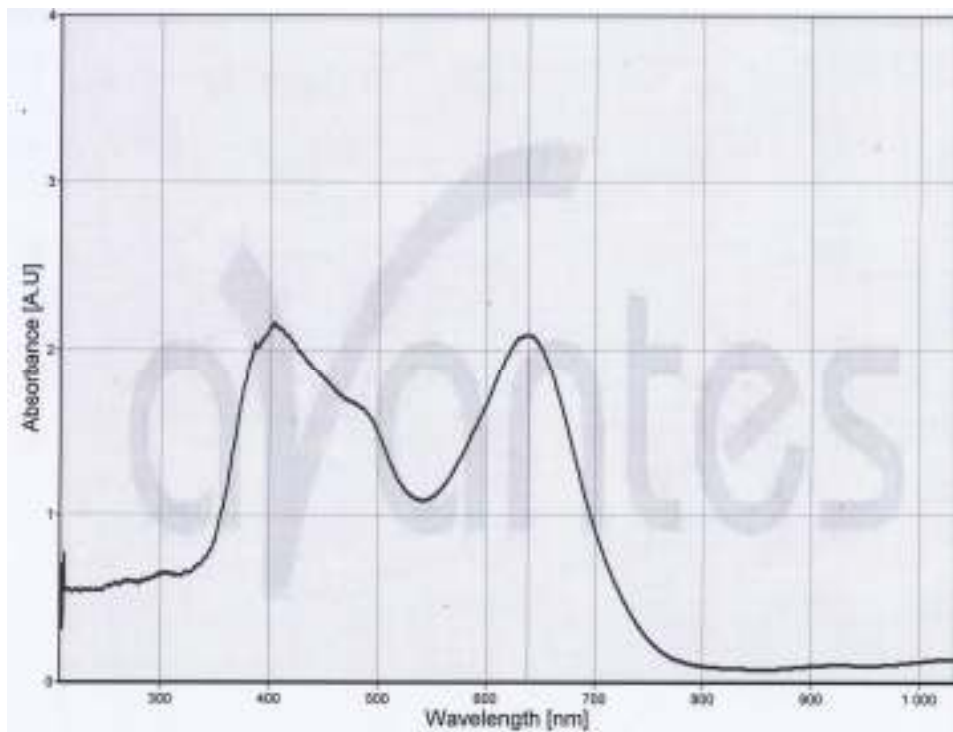
**სურ. 4.** ნაერთის 2 (8-მეთოქსი-6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმეტილ-4'-აზაინდოლინი) ტოლუოლსნარის შთანთქმის სპექტრი.



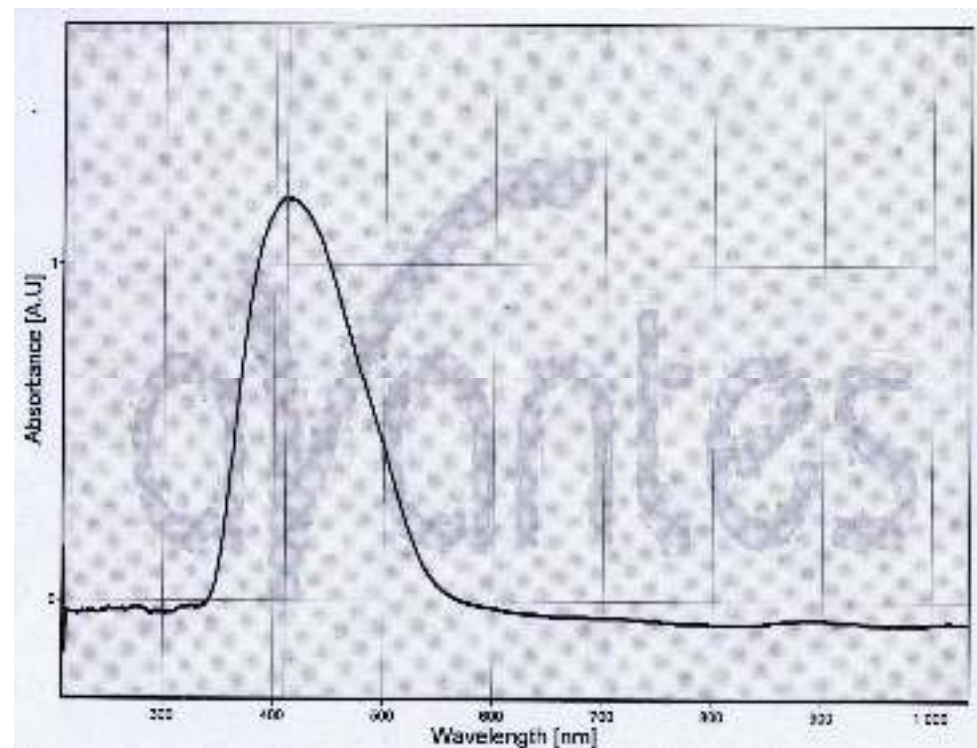
**სურ. 5.** ნაერთის 3 (7-ჰიდროქსი-6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრ იმეთილ-4'-აზაინდოლინი) ეთანოლხსნარის შთანთქმის სპექტრი.



**სურ. 6.** ნაერთის 3 (7-ჰიდროქსი-6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრ იმეთილ-4'-აზაინდოლინი) ტოლუოლხსნარის შთანთქმის სპექტრი.

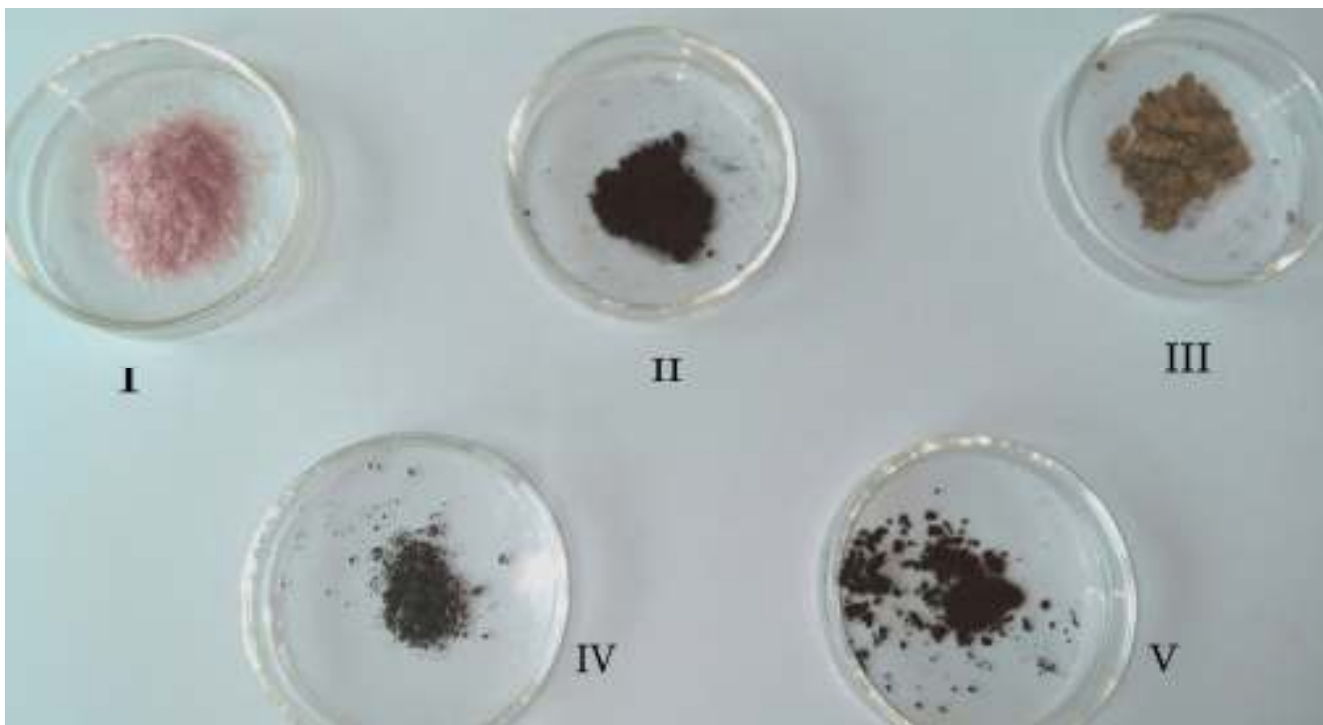


**სურ. 7.** ნაერთის 4 (6-ნიტრო-2H-ქრომენ-1',3',3'-ტრიმეთილ-4'-აზაინდოლინი) ეთანოლსნარის შთანთქმის სპექტრი.



**სურ. 8.** ნაერთის 4 (6-ნიტრო-2H-ქრომენ-1',3',3'-ტრიმეთილ-4'-აზაინდოლინი) ტოლუოლსნარის შთანთქმის სპექტრი.

1,2,3,3-ტეტრამეთილ-4-აზაინდოლენინის იოდიდის და სინთეზირებული სპიროპირანების ნიმუშების სურათები



I - 1,2,3,3-ტეტრამეთილ-4-აზაინდოლენინის იოდიდი;

II - 8-ნიტრო-6-[(4''-ნიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმეთილ-4'-აზაინდოლინი.

III - 8-მეთოქსი-6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმე-თილ-4'-აზაინდოლინი.

IV - 7-ჰიდროქსი-6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრი-მეთილ-4'-აზაინდოლინი.

V - 6-[(2'',4''-დინიტროფენილ)დიაზენილ]-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1',3',3'-ტრიმეთილ-4'-აზა-ინდოლინი.

PHOTOCHROMIC HYBRID COMPOUNDS OBTAINED BY COUPLING SPIROPYRANS AND AZOBENZENE

J. Maisuradze, L. Devadze, Sh. Akhobadze, Ts. Zurabishvili, N. Sepashvili, Zh. Urchukhishvili

Vladimir Chavchanidze Institute of Cybernetics

of Georgian Technical University, Tbilisi, Kostava street 77, 0175

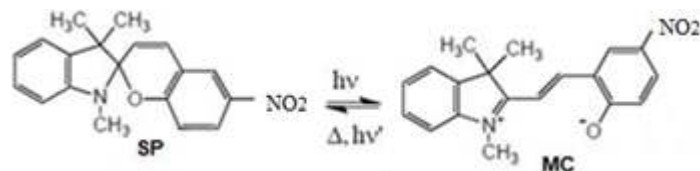
e-mail [devadze2005@yahoo.com](mailto:devadze2005@yahoo.com)

Introduction

Photochromic materials are a type of photoresponsive compounds which undergo reversible transformations between two (or more) well-defined states which have different physical, chemical and optical properties. In recent years they have attracted much attention for their fundamental properties and for their emerging applications in high level technologies, photo-switchable molecular devices, optical memory storage systems, nonlinear optical materials, optical shutters, biological applications, nanoparticle-based drug delivery vehicles, which can be engineered to release cargo molecules upon activation with a variety of external stimuli, and etc. Therefore photochromic compounds suitable for photonic applications must meet the following requirements: high efficiency of photochromic transformations, thermal stability, high cross section for two-photon absorption, the fatigue resistance and nondestructive readout by any suitable method.

**Photochromic Spiroyrans and Azobenzene**

One of the most unique examples of molecular switches is spirocyanine (SP), whose closed-ring, relatively lowpolar (3D), hydrophobic isomer transforms into a highly polar (18D), open-ring merocyanine (MC) form upon exposure to ultraviolet light (UV), whereas the reverse reaction can be induced by visible light, or heating. This reversible isomerization can be triggered by a variety of other external stimuli, such as acids and bases, metal ions, temperature, redox potential and mechanical force. Among these different stimuli, light is the most attractive: it is a stimulus that can be delivered instantly, into a precise location, and in the form of different wavelengths, to which different photoresponsive molecules selectively respond.



Scheme 1 Spiropyran isomerization.

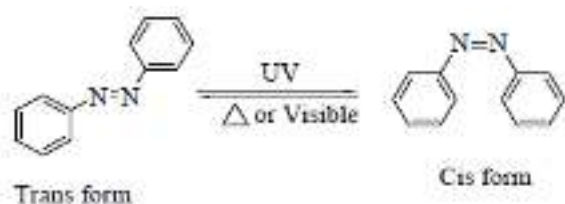
Considering the structure of the spiropyran molecule we see that it consists of two noninteracting  $\pi$ -electron systems causing the presence of bands in the absorption spectrum of the spiropyran in the ultraviolet region of the spectrum. On the other hand, the merocyanine molecule has a single  $\pi$ -electron system which provides the molecule absorption in the visible spectrum.

Spiropyrans attract the attention as a result of a number of interesting features that include reversible ring closure have owing to the well-separated absorption bands of the two isomers, facile synthesis, distinct chromic transition, and fluorogenic nature of one isomeric form (usually the ring opened form) in certain environments.

The main parameters that are normally used for describing photochromic properties of spiropyrans are: the high photosensitivity, thermal stability (sometimes this can be achieved by incorporating the molecules in a rigid matrix), possess the highest among all known photochromic systems of two-photon absorption coefficients of both isomeric forms (which are an important parameters for three-dimensional recording devices) and fatigue resistance.

Many scientific centers and companies worldwide carry out studies and are working to optimize the parameters of the spiropyrans which is evidenced by a large number of published works and patents in the field [1-11].

Our research team within a long time synthesizes and investigates photochromic compounds including spiropyrans in order to optimize of spectrokinetic properties by substitution of functional groups in the photochromic molecules, since the stability and photosensitivity of a spiropyran are strongly dependent on the substituent, with the effects of structural changes of the parent spiropyran. It is possible to increase the photosensitivity by modification of a molecule: 1) by varying the substitutes of different electronic natures (electrodonor and electroacceptor) in the indoline and chromen parts and their position in the molecule and 2) by changing the molecule skeleton. By using this kind of approach, we have synthesized and studied several hundreds of spiropyrans. For instance, changing the indoline ring by azaindoline allowed us to obtain spiropyrans with increased photosensitivity to the UV light as compared with the known analogues [12] and introduction of an additional fragment in the indoline part of the molecule (tetrahydroquinoline products) increased photosensitivity to visible light [13,14]. By modifying the molecules of spiropyran in amphiphilic, under certain conditions, the system becomes self-organized. The effectiveness of photosensitivity increases by the internal energy [15]. The MC structure usually shows poor stability. The stability of the MC should be improved essentially for it to be used in practical applications. Some isolated MCs are readily converted to the closed spiropyran. But the electrostatic attraction between the zwitterionic MCs, packed intermolecularly, often induces aggregation such as the formation of micelles structure, and the conversion to the closed spiropyran can be interrupted and will stabilize the colored form [16]. The novel spiropyrans obtained on the basis of pyridoxal have demonstrated photochromic properties [17]. At the present time, when almost is reached the limit to the improvement of multi-functional materials, the attention of researchers are drawn to the creation of hybrid multifunctional materials promising for practical applications in molecular electronics and photonics. The azobenzene (AZ) and spiropyran derivatives have been chosen by us among wide range of photochromic systems due to their particular properties. Azobenzene, which have been thoroughly studied as photoswitches, undergoes a reversible trans to cis a particular isomerization upon exposure to UV light, corresponding to the  $\pi$ - $\pi^*$  transition. The reverse reaction, a cis to trans isomerization, occurs upon exposure to visible light or by thermal relaxation corresponding to the  $n$ - $\pi^*$  transition.



Scheme 2. Azobenzene isomerization.

From the Schemes 1 and 2 it is seen that azobenzene and spiropyran molecules undergo different types of isomerization reactions, such as trans-cis isomerization (AZ), ring opening (SP) upon UV irradiation.

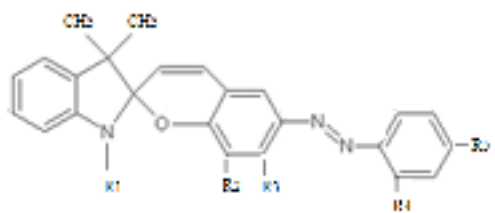
Above described spiropyrans can undergo reversible photoisomerization between a stable and a metastable states using UV and/or visible light, wherein spiropyran isomer can be reversibly converted to zwitterionic merocyanine isomer. The thermal conversion from the merocyanine isomer back to the closed spiropyran occurs with a half-life at room temperature of tens of minutes in non-polar media, while the photochemical isomerization with visible light occurs on a much faster timescale. Since the two isomers of spiropyrans have dramatically different dipole moment, which causes the different physical and chemical properties they have been exploited in the development of photosensitive “smart” devices. In addition to the above-listed parameters of spiropyrans, the position of maximum absorption is also very important. For practical use, it is desirable to be located in the area of an inexpensive diode laser radiation ( $\lambda=780$  nm) which can be achieved by increasing the length of the molecule conjugation. Recently, studies have demonstrated that low power irradiation using light emitting diodes (LEDs, with an irradiance of approximately  $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) can be used to effective trigger the SP to MC isomerization [18].

As the theory of conjugated chromophores suggests, by introducing of a second photochromic center to a photochromic molecule, the spectral properties are improved conjugated system  $\pi$  is elongated and the resulting in a bathochromic shift of the absorption band and extinction coefficient increases. The latter was confirmed in the work [19], where the molar absorption coefficient increases from  $0.31 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  to  $1.35 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  for simple spiropyran (scheme 1) and the spiropyran in the presence of an azo moiety in the mero form (scheme3) respectively. It is well-known that the higher molar absorption coefficient leads to higher sensitivity and resolution, and distinguishes the spiro form from the mero ones in photochromic applications.

Based on the above, the introduction of a photochromic azobenzene molecule to a photochromic spiropyran molecule as the second absorption center was considered expedient by us (Scheme 3). Thus, on the base of two photochromic compounds: SP and AZ, we synthesized three types of photochromic hybrid compounds by coupling azobenzene: with indoline spiropyran (compound **I**); with azaindoline spiropyran with increased photosensitivity to the UV light (compound **II**) and tetrahydroquinoline spiropyran with increased sensitivity to visible light (compound **III**).

### Hybrid compound I obtained by coupling indoline spiropyran and azobenzene

To improve the properties of photochromic spiropyrans, we considered the synthesis of new hybrid photosensitive compounds on the spiropyran basis expedient. The hybrid compounds obtained by coupling spiropyran and different photochromic compounds were synthesized and studied by a number of authors [19-24]. Half life times of the ring-closure reaction of the hybrid molecules obtained by the pairing spiropyran and azobenzene in ethanol are about 0.3-14 seconds [19]. The introduction of the  $\text{NO}_2$  group in position 8 of such hybrid molecule we were able to increase the lifetime of the photoinduced form by two orders. For improving the stability of photoinduced form we introduced 2-hydroxy-8-nitro-5[(4'- phenyl) diazenyl] benzaldehyde at Fisher’s base analogs and gained hybrid compound **1** (Scheme 3). The lifetime of photoinduced form of compound **1** is by two orders higher than mentioned in [19], hence the photochromic transformations can be observed at room temperature. This was the result of inserting the electroacceptor group  $\text{NO}_2$  in the position - 8. Such compounds as compared to those known in literature will be of a wider practical use, in our opinion. Combining two photochromes: SP and AZ in one molecule increases the length of the conjugation chain of a photoinduced form resulting in the long-wave shift of the relevant absorption band.



Scheme 3



1.  $R_1=C_4H_9$ ;  $R_2=R_5=NO_2$ ;  $R_3=R_4=H$ . 2.  $R_1=CH_3$ ;  $R_2=OCH_3$ ;  $R_3=H$ ;  $R_4=R_5=NO_2$ . 3.  $R_1=CH_3$ ;  $R_2=H$ ;  $R_3=OH$ ;  $R_4=R_5=NO_2$ .

Under the influence of the UV light, C-O bond is disturbed and the molecule transforms into a coplanar state and a long conjugated chain is formed. So, it is expected that a hybrid molecule, under the influence of active light, may serve two functions: disturbance of intramolecular bond C – O in the spiro pyran fragment and geometrical changes – trans-cis isomerization in the azobenzene fragment. As it is known, the photochromic transformations can be observed at a room temperature by weakening C-O bond. This can be done by varying the electrical properties of the substitute and their positions in a hybrid molecule. It turned out that among the gained compounds the desirable properties were demonstrated by compound 1. As the Scheme 3 shows, groups  $NO_2$  were substituted in the chromene part position - 8 of spiro pyran and position 4' of azobenzene. Such positioning of electroacceptor groups weakens bond C-O and the thermal equilibrium of a compound 1 in polar solvents shows a certain equilibrium shift to a colored form. The samples kept in the dark are colored. Under the influence of UV light ( $\lambda=365nm$ ), the color deepens gradually to reach photoequilibrium. Under the influence of the visible light, the sample gets totally colorless. In the dark, the thermodynamic equilibrium is restored. The process is observed at a room temperature.

For practical use, hybrid compound 1 was integrated with a polar polymer- polymethylmethacrylate (PMMA). We studied the spectral properties of the sample as shown in Fig.2. A short-wave absorption band belongs to azobenzene, while a long-wave absorption band is typical to the photoinduced form of a spiro pyran.



Fig.1 The image generated by a photomasked UV irradiation ( $\lambda=365 nm$ ) of the PMMA film doped with hybrid compound I.

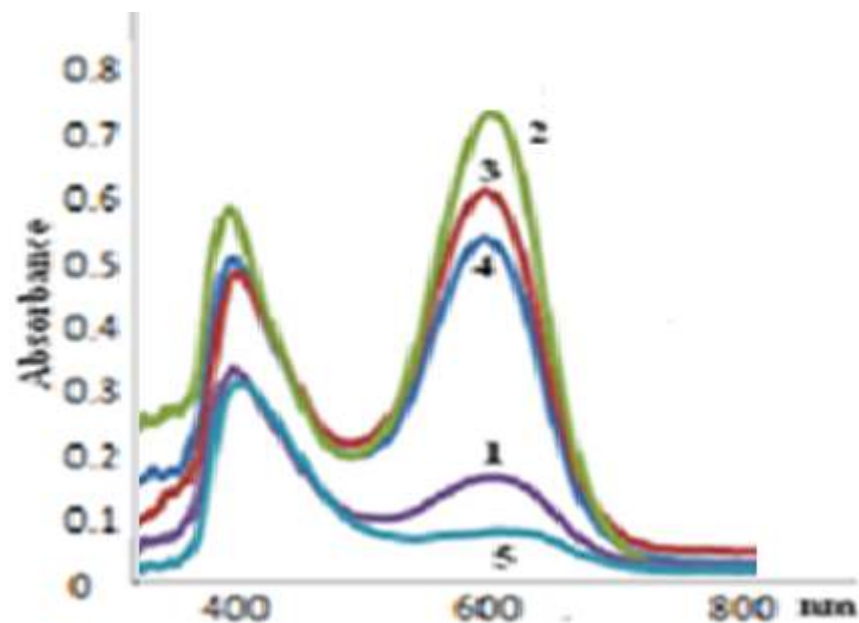


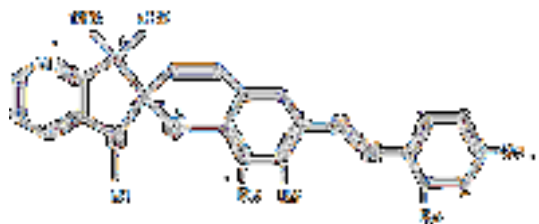
Fig. 2. Absorption spectra of film of compound **1** integrated in the polymer PMMA. **1**-thermodynamic equilibrium; **2**- after irradiation with UV light; **3,4** – relaxation process taking place in the dark; **5** - after irradiation with visible light

The absorption bands of a photoinduced form of a hybrid compound **I** as compared to the absorption bands of model compounds (SP and AZ) are shifted bathochromically what must be caused by the origination of a long conjugated chain of an open molecule form. The absorption spectrum corresponding to the thermodynamic equilibrium established in the dark shows that the sample is colored. The photoequilibrium established by the UV light radiation is shown in spectrum **2**. The relaxation processes taking place in the dark are presented by **3, 4**. The relaxation process continues up to the establishment of thermodynamic equilibrium spectrum **1**. Complete decoloration of a sample takes place under the influence of the visible light which is active for a spiropyran fragment only. It was expected that the light would affect only on long-wave part of absorption spectra. As the figure shows, the visible light influenced a short-wave absorption band as well, what is a proof of a unity of the electronic cloud of the molecule. The UV/Vis absorption spectrum of PMMA film doped with compound **I** after stay at dark showed two peaks at around  $\lambda = 400$  nm and  $\lambda = 600$  nm. When film is irradiated by UV light with the wavelength  $\lambda < 365$  nm, weak long length absorption peak around at  $\lambda = 600$  nm is increased, the short length absorption peak around at  $\lambda = 400$  nm is increased too. It is noteworthy, that it should not have happened the photoisomerization of azobenzene moiety under wavelength  $\lambda < 365$  nm irradiation condition. This indicates that photoisomerization in the azobenzene moiety is induced by photoisomerization in the spiropyran moiety. After  $\lambda = 365$  nm irradiation, the spectral change is quite similar to  $\lambda < 365$  nm irradiation. All this prove the emergence of a common electron cloud of the two fragments of the hybrid molecule.

**Hybrid Compound II obtained by coupling SP<sub>azaind</sub> and AZ**

The hybrid compound based on azaindoline was obtained by condensation of 1,2,3,3-tetramethyl-4-azaindolenin iodide with the corresponding azoconjugated hydroxyaromatic aldehydes. This method was developed by us [12].

As it was noted above, as a result of replacement of indoline to azaindoline, the photosensitivity of spiropyran to UV light increases. The thermodynamic equilibrium is shifted toward the closed form thereby reducing the spontaneous degradation. The constant of relaxation rate of photoinduced form is increased.



**Scheme 4**

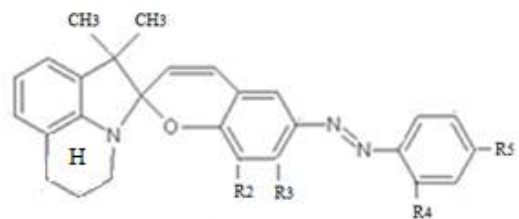
1.  $R_1=C_4H_9$ ;  $R_2=R_5=NO_2$ ;  $R_3=R_4=H$ . 2.  $R_1=CH_3$ ;  $R_2=OCH_3$ ;  $R_3=H$ ;  $R_4=R_5=NO_2$ . 3.  $R_1=CH_3$ ;  $R_2=H$ ;  $R_3=OH$ ;  $R_4=R_5=NO_2$

The properties of hybrid molecules consisting of azobenzene and azaindole are different from parent molecule of azaindole. The thermodynamic equilibrium is shifted towards the colored form. The thermodynamic equilibrium constant is greater than photochemical one  $K_T > K_{PH}$ , decoloration of system occurs not only by visible but by UV light too.

The spectral data indicate that the visible light influenced a short-wave absorption band as well, what is a proof of a unity of the electronic cloud of the molecule like compound **I**. In polar solvents compound **I** exhibits “positive” photochromism, because the thermodynamically less stable state is the coloured form, on the contrary for compound **II** the thermodynamically less stable state is the colourless form and so it exhibits “negative” photochromism.

### Hybrid Compound III obtained by coupling SP<sub>THQ</sub> and AZ

The marriage of two photochromic molecule on the base of tetrahydroquinoline spiropyran, which is twice more photosensitive to visible light than its indoline analog, and azobenzene can lead to the birth of novel hybrid compound SP<sub>THQ</sub>AZ.



Scheme 5

1.  $R_2=R_5=NO_2$ ;  $R_3=R_4=H$ . 2.  $R_2=OCH_3$ ;  $R_3=H$ ;  $R_4=R_5=NO_2$ . 3.  $R_2=H$ ;  $R_3=OH$ ;  $R_4=R_5=NO_2$

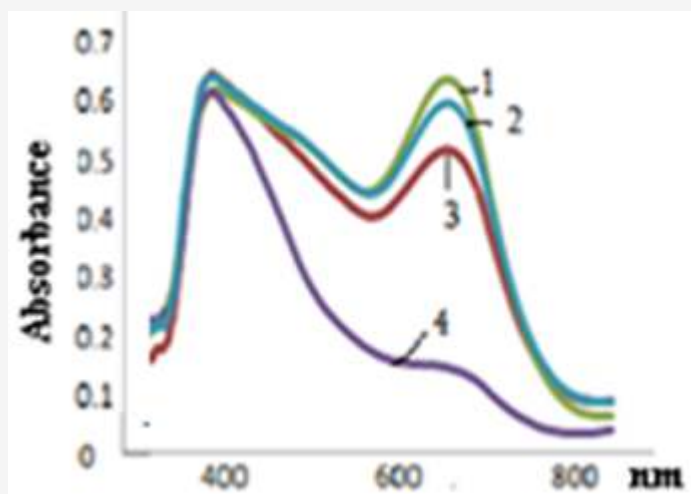


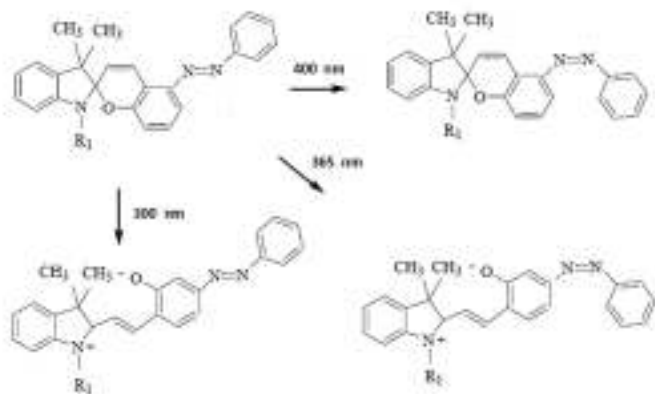
Fig.3 Absorption bands of compound **III** in ethanol. 1- thermodynamic equilibrium, 2 - photo chemical equilibrium after irradiation with UV light; 3-exposure light 400 nm; 4 - after stay at daylight.

The hybrid compound based on tetrahydroquinoline (**III**) was obtained by condensation of 1,7-propano-2-methylene-3,3-dimethylindoline with the corresponding azoconjugated hydroxyaromatic aldehydes in alcoholic medium [14]. The left fragment of hybrid molecule is indoline spiropyran modified by us with additional cyclic moiety which makes it rigid. Such compound exhibits in polar solvents negative photochromism, because the coloured MC form is more stable than the colourless SP form. The irradiation by visible light causes decoloration of MC to generate SP form. When SP form is placed in the dark, it returns to the colored MC form. Therefore, this thermally reversible photochromic system for its photochromic transformation does not need the irradiation by UV light, which may cause degradation of the compound. Due to the fact that thermodynamic equilibrium of the compounds with additional cyclic moiety in polar solvents is more than photochemical one-

( $K_T > K_{PH}$ ) decoloration of system occurs with UV light too. The right side of the molecule - azobenzene extends  $\pi$ -conjugation system and causes bathochromic shift of the absorption band of the colored-zwitterionic form of SP<sub>THQ</sub>AZ. The UV/Vis absorption spectrum of compound **III** in ethanol after stay at dark showed two peaks at around  $\lambda = 400$  nm and  $\lambda = 600$  nm (Fig. 3). When compound is irradiated by UV light with the wavelength  $\lambda < 365$  nm, or by visible light longwave absorption peak around at  $\lambda = 600$  nm is decreased, but the shortwave absorption peak around at  $\lambda = 400$  nm is not decreased. Its intensity does not depend on the range of the inducing radiation light.

Evidently in the molecule conjugation carried out, but due to steric factors, unlike compounds **I** and **II** the electron cloud does not become common.

The independence of the fragments of hybrid molecule is particularly evident in low-polar solution of toluene. When toluene solution is irradiated by UV light with the wavelength of  $\lambda = 400$  nm, AZ fragment in SPAZ is photoisomerized from trans-form to cis-form independently. Upon  $\lambda = 300$  nm light irradiation SP moiety is photoisomerized from SP-form to MC-form independently. Upon  $\lambda = 365$  nm light irradiation SP fragment is photoisomerized to MC-form in addition to trans-cis photoisomerization of AZ since this wavelength reacts both fragments of hybrid molecule (see Scheme 6). The molecule SP<sub>THQ</sub>AZ combines the beneficial characteristics and properties of both components. Consequently photochromic properties can be controlled by lasers with different frequencies.



Scheme 6.

Set of spectral methods, and using method of photo kinetics analysis data were obtained on the photochromic properties of compounds **I**, **II**, **III** and their derivatives. These data represent the electronic absorption spectra of the original and photo-induced forms of kinetic and thermodynamic parameters of the dark processes, efficiency phototransformations. These parameters, along with the establishment of structure-property correlations, allows us to characterize them as effective photochroms for practical use.

Stationary electronic UV/VIS absorption spectra were measured on a optical-fiber spectrometre Avantes 2048.

The spectral studies were performed in solutions of organic solvents (polar ethanol and weakly polar toluene) and in PMMA-polymethylmethacrylate polymer films doped by spiroindole, at room temperature. The solutions were prepared at daylight or under dark conditions as needed.

The compounds were irradiated with UV light and the decrease in absorbance was recorded against time. The photoisomerization of the hybrid molecule was induced by a illumination with 365 nm (filter UVG-1) and visible (filter YG-17) light from a 250 W high pressure Hg lamp.

Purity of the compounds were controlled by thin\_layer chromatography and by melting points.

## Conclusion

It were synthesized and investigated new hybrid photochromic compounds based on azobenzene and different spiropyrans synthesized by us (see Scheme 3, 4, 5). Compounds **II** and **III** were first synthesized and investigated by us. The photochromic transformation of the compounds **I**, the modified by us of compound described in the literature, we observed at room temperature. In all the compounds were realized conjugation and bathochromic shift of the absorption band of coloured molecule (see.fig.1,2,3). According to the spectral data, in the compound **III**, unlike compounds **I** and **II**, the union of the electron cloud does not occur apparently due to steric hindrance (see Fig. 3). Physico-chemical studies of the synthesized new hybrid compounds will be continued. This type of photochromic compounds will find application in future development of high-performance photochromic materials.

The work is accomplished under the financing of grant project **FR/395/6 – 420/13** of Shota Rustaveli National Science Foundation.

## References:

1. R. Guglielmetti. Photochromism. Molecules and Systems. ( Eds. H. Dürr, H. Bouas-Laurent). P. Elsevier, , 1990, 314.
2. R.C. Bertelson. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. (Eds. J.C. Crano, R. Guglielmetti). 1999, 1. 1. 11.
3. . K.G. Japaridze. Spirokhromeny. 1979 Tbilisi (in Russian).
4. G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss. Chem. Rev. , 2000, 100, 1741.
5. 12. V.I. Minkin. Chem. Rev., 2004, 104, 2751.
6. V.I. Minkin. In Molecular Switches. (Eds. B.L. Feringa, W.R. Browne). Vol. 1. P. 37. Wiley-VCH. Weinheim. 2011.
7. V.A. Barachevsky. Org. Photonics Photovolt. 2015; :8–41.
8. Vladimir I.Minkin Chem. Rev., 2004, 104 , 2751.
9. Rafal Klajn Chem. Soc. Rev.,2014, 43, 148.
10. N. A. Voloshin, A. V. Chernyshev, S. O. Bezuglyi, A. V. Metelitsa, E. N. Voloshina, V. I. Minkin., Russian Chem. Bull., 2008, 57 (1), 151.
11. B. S. Lukyanov, M. B. Lukyanova. Chemistry of Heterocyclic Compounds., 2005, 41, 281.
12. J.P. Maisuradze, Sh.A. Akhobadze, L.V. Devadze, K.G. Japaridze. KhGS, 1982, 10: 1367, (in Russian).
13. J.P. Maisuradze, N.I. Makhashvili, L.V. Devadze, N.O. Sepashvili, L.P. Shishkin, K.G. Japaridze., Proc. Acad. Sci. GSSR. Chemical Series, 1989, 15, 1: 44..
14. N.I. Makhashvili, . J.P. Maisuradze, K.G. Japaridze, , L.V. Devadze Proc. Acad. Sci. GSSR. Chemical Series, Chemistry and Chemical Technology, 1988, 99.
15. K. Japaridze, L. Devadze, J. Maisuradze, I. Mzhavanadze, N. Sepashvili., Bull. Georg. Natl. Acad. Sci., 2010, 4, 67.
16. K. Japaridze, L. Devadze, J. Maisuradze, N. Sepashvili., High Energy Chemistry, 2009, 43, 7, 527.
17. K. Japaridze, L. Devadze, J. Maisuradze, G. Petriashvili, Ts. Zurabishvili, I. Mzhavanadze, N. Sepashvili., Bull. Georg. Natl. Acad. Sci. 2013, 7, 3, 57.
18. Stitzel, S.; Byrne, R.; Diamond, D. LED switching of spiropyran-doped polymer films. J. Mater. Sci., 2006, 41, 5841.
19. Farahnaz Nourmohammadian, Ali Ashtiani Abdi Bull. Korean Chem. Soc. 2013, 34, 6.

20. K. Kinashi, K. Furuta, Y. Ueda. Chemistry Letters, 2006, 35, 298.
21. Kenji Kinashi, Yasukiyo Ueda. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2006, 445, 1.
22. R. Mardaleishvili, L. S. Koltsova, N. L. Zaichenko, A. I. Shienok, P. P. Levin, and A. S. Tatikolov. High Energy Chemistry, 2013, 47, 5, 205.
23. R. Mardaleishvili, L. S. Koltsova, N. L. Zaichenko, A. I. Shienok, P. P. Levin, and A. S. Tatikolov. High Energy Chemistry, 2015, 49, 1, 30.
24. . Sam-Rok Keum and Myung-Jin-Lee. Bull. Korean Chem. Soc. 1999, 20, 12.

Суббота, 25 июнь 2016, 1:01

[Пометить как непрочитанное](#)

От:

"Levan Chkhartishvili" <chkharti2003@yahoo.com>

Кому:

"Lali Devadze" <devadze2005@yahoo.com>

[Полные заголовки](#) [Версия для печати](#)

ქალბატონო ლალი!

ამრიგად, საკითხი საბოლოოდ გარკვეულია – სტატუსს ვაქვეყნებთ Nano Studies-ში.

ატივისცემით,

ლევანი

სპიროპირანისა და აზობენზოლის შეუღლებით მიღებული ფოტოქრომული ჰიბრიდული ნაერთები

ჯ.მაისურაძე, ლ.დევაძე, შ.ახობაძე, ც.ზურაბიშვილი, ნ.სეფაშვილი, ჟ.ურჩუხიშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის

ვლადიმერ ჭავჭავანიძის სახელობის კიბერნეტიკის

ინსტიტუტი, თბილისი, კოსტავას 77, 0175

e-mail: [devadze2005@yahoo.com](mailto:devadze2005@yahoo.com)

სპიროპირანები ფოტოქრომული ბისტაბილური ნაერთების ცნობილი კლასია, რომელიც გარე ზემოქმედებით – სინათლე, მეტალის იონები, სითბო, მექანიკური სტრესი და სხვ. იცვლის ფიზიკო-ქიმიურ თვისებებს და სტრუქტურას. ეს "ჭკვიანი ნივთიერებები" წარმოადგენენ უნიკალურ მასალას ინფორმაციის ჩაწერისა და შენახვისათვის, ოპტიკური გადამრთველებისათვის, სხვადასხვა ტიპის სენსორებისათვის, ცოცხალ ორგანიზმში სამკურნალო პრეპარატების გადამტანი ნანოკონტეინერებისთვის და სხვ. ამ ნაერთების პარამეტრების (ფოტომგრძობიარობა, სტაბილურობა, ფოტოინდუცირებული ფორმის სიცოცხლის ხანგრძლივობა) გაუმჯობესებისა და ოპტიმიზაციის მიმართულებით კვლევები კვლავ აქტუალური რჩება. აღნიშნული პარამეტრების გაუმჯობესების ერთერთი გზა არის ორი ფოტოქრომული მოლეკულის შეწყვილება, რომლის დროსაც მიღებულ ჰიბრიდულ მოლეკულას, გაერთიანებული ქრომოფორების თეორიის თანახმად, გაუმჯობესებული ფოტომგრძობიარობა და დაგრძელებული  $\pi$  კონიუგაციის ჯაჭვი ექნება. ჯაჭვის დაგრძელებას შედეგად შთანთქმის ზოლის ბატოქრომული წანაცვლება და იაფფასიანი დიოდური ლაზერის გამოსხივებას უბანში მოხვედრა მოსდევს. ჩვენს მიერ სინთეზირებული და შესწავლილ იქნა სამი ტიპის ჰიბრიდული ნაერთი ფოტოქრომული: 1) აზობენზოლის და ინდოლინის რიგის სპიროპირანების და მათი წარმოებულების შეწყვილებით -ნაერთი **I**; 2) აზობენზოლის და უი სინათლისადმი გაზრდილი ფოტომგრძობიარობის აზაინდოლის რიგის სპიროპირანების და მათი წარმოებულების შეწყვილებით-ნაერთი **II**; 3) აზობენზოლის და ხილული სინათლისადმი გაზრდილი ფოტომგრძობიარობის ტეტრაჰიდროქინოლინის სპიროპირანების და მათი წარმოებულების შეწყვილებით-ნაერთი **III**. კვლევებმა გვაჩვენა რომ მიღებულ 12-ვე ჰიბრიდულ ნაერთში განხორციელდა  $\pi$  კონიუგაცია, ფოტოქრომული გარდაქმნები კი ოთახის ტემპერატურაზე დაიკვირვება. სპექტრული მონაცემების თანახმად, **I** და **II** ნაერთის ფოტოიზომერიზაციის შედეგად, ორივე ფრაგმენტის ელექტრონული ღრუბელი ერთიანდება. **III** ნაერთის ფოტოიზომერიზაციისას ღრუბლის ერთიანობა დარღვეულია მოლეკულის ინდოლინურ ნაწილში არსებული დამატებითი ფრაგმენტის სტერიული წინააღმდეგობის გამო.

პროექტის სამეცნიერო ხელმძღვანელის ხელმოწერა

წამყვანი ორგანიზაციის ხელმძღვანელის ხელმოწერა და ბეჭედი

ბ.ა.

თარიღი: \_\_\_\_\_