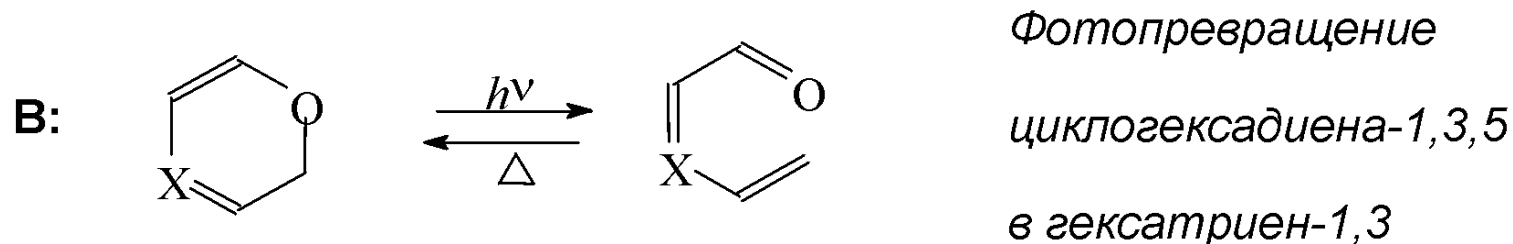
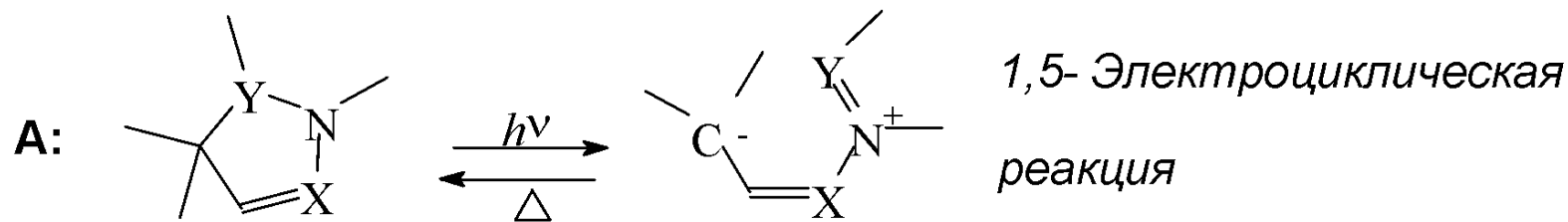
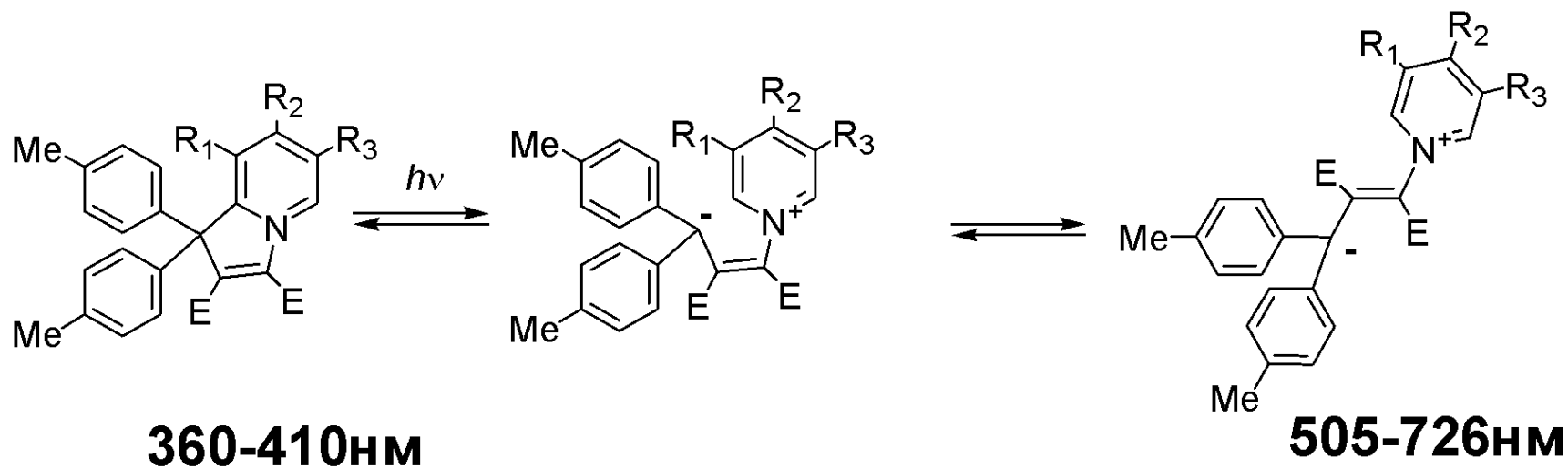


**Супрамолекулярные системы,
фотохромные превращения
которых основаны на протекании
электроциклических реакций**

Типы электроциклических реакций



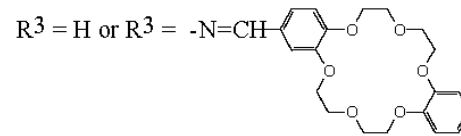
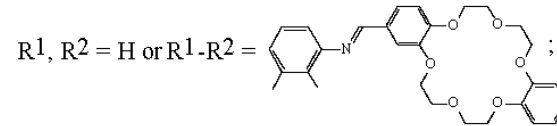
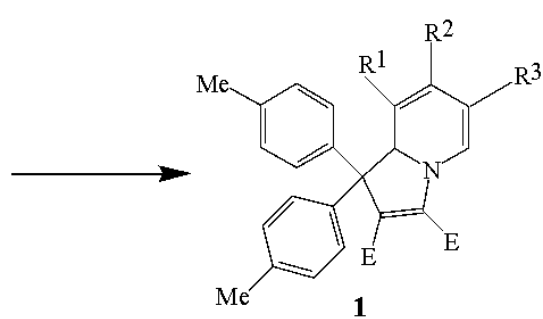
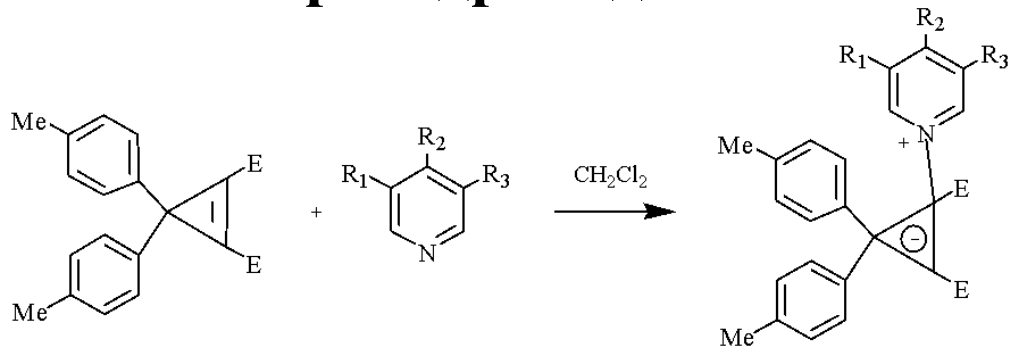
1,5-электроциклическая реакция. Спирогидроиндолизины



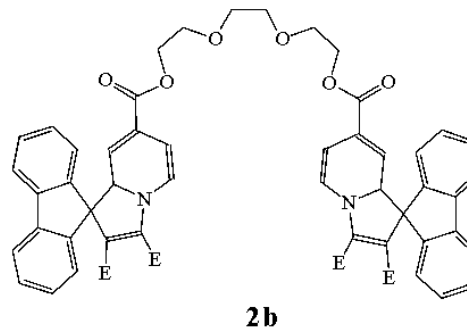
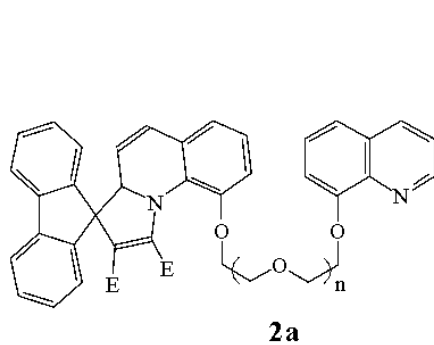
**Время жизни открытой формы:
14 сек - 114000 сек**

1,5-электроциклическая реакция.

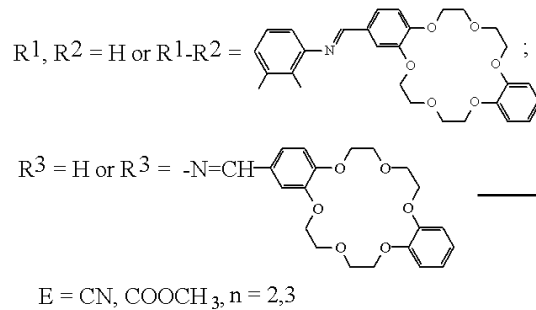
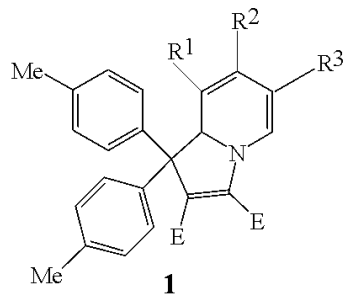
Спирогидроиндолизины



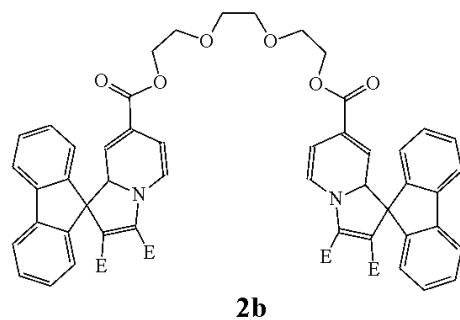
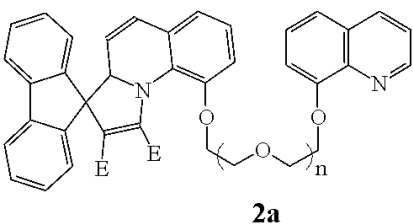
E = CN, COOCH₃, n = 2,3



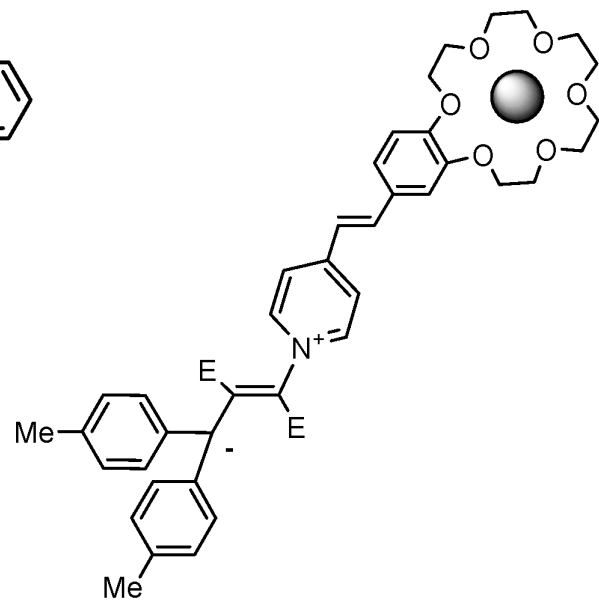
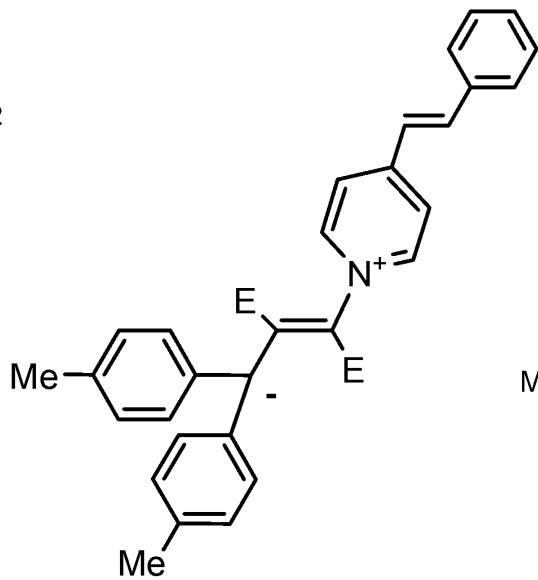
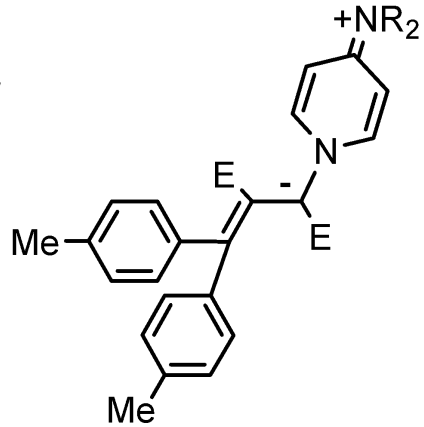
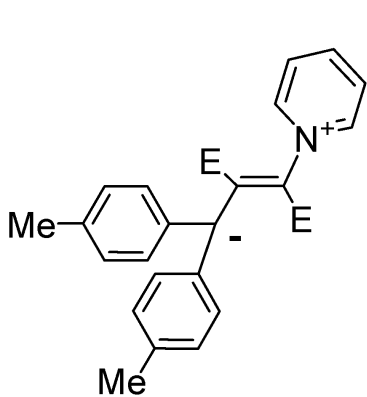
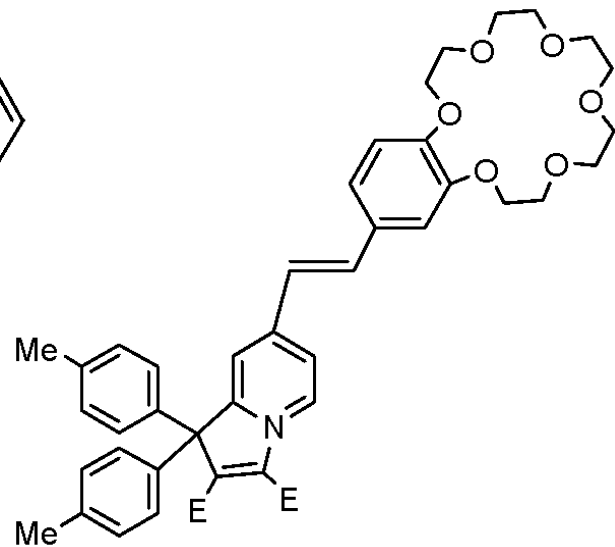
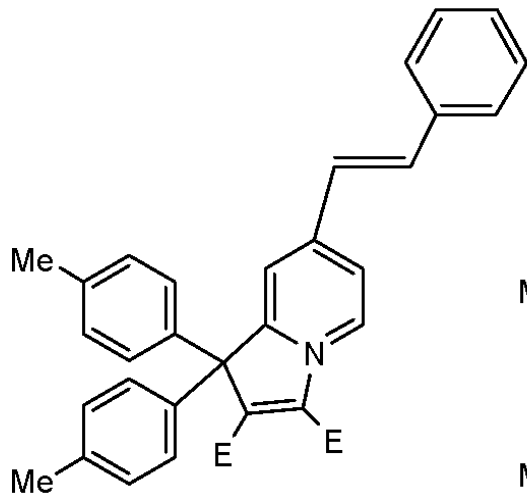
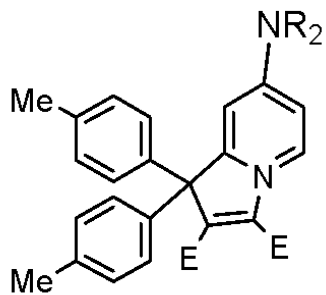
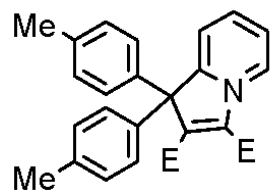
1,5-электроциклическая реакция. Спирогидроиндолизины



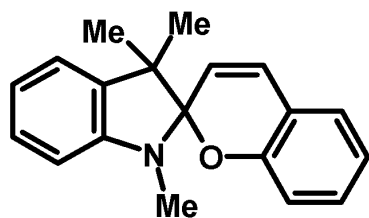
- 1) батохромный сдвиг до 40 нм;
- 2) увеличение квантового выхода флуоресценции;
- 3) изменение скорости фотохромной реакции, щелочные металлы - замедляют, щелочноземельные - ускоряют фотоиндуцированную реакцию.



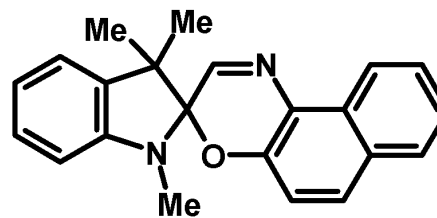
Изменения незначительны



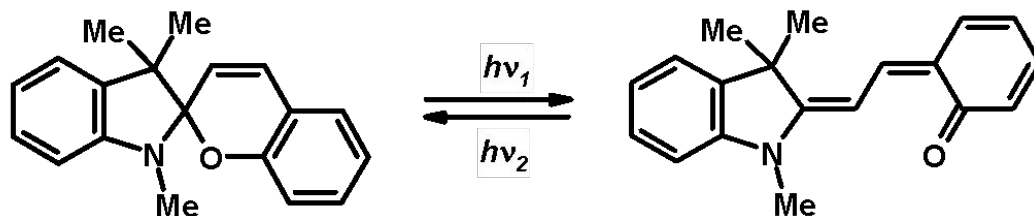
[4n+2]-Электроциклическая фотореакция в спиросоединениях



спиропиран



спиронаф токсазин

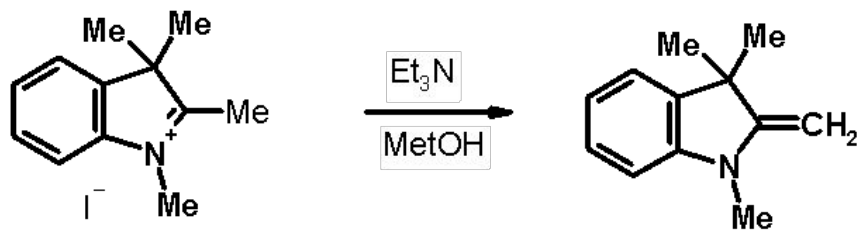
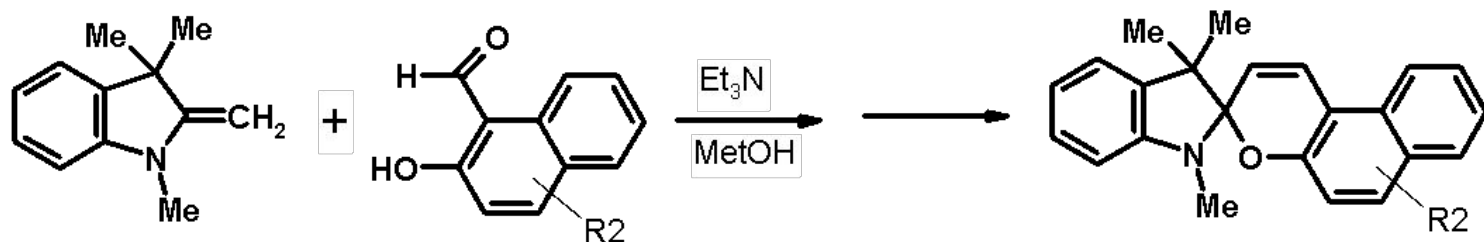
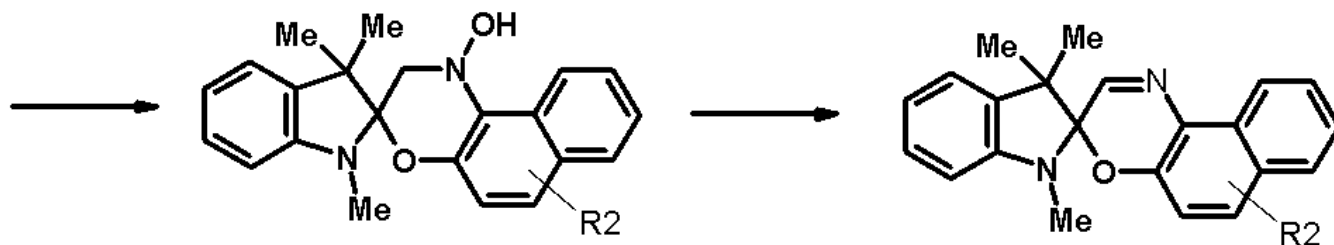
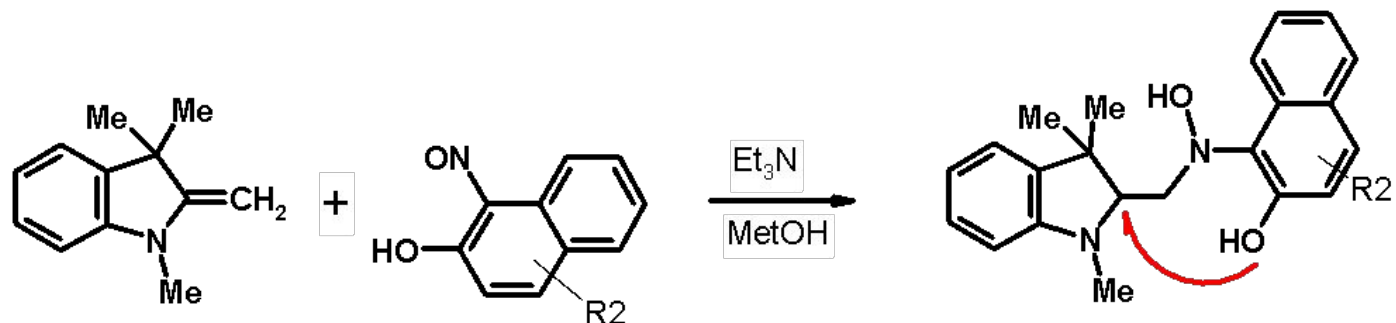


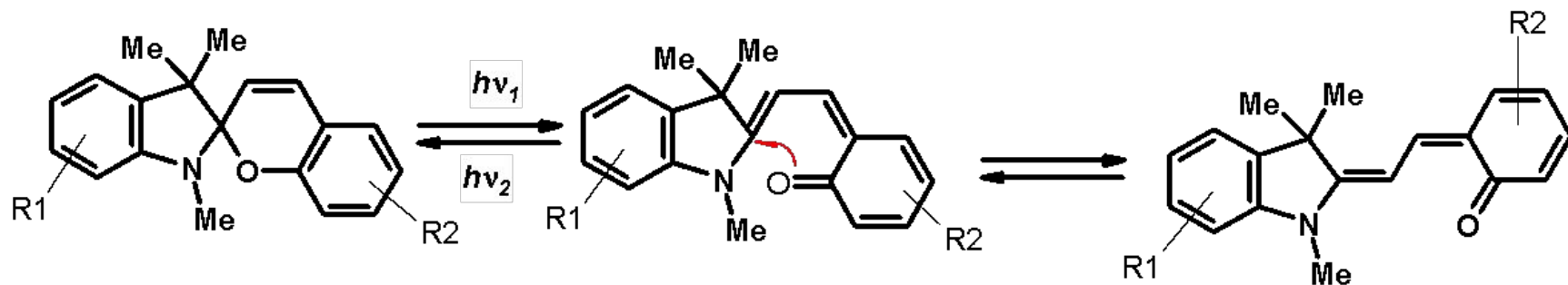
природа и положение
заместителей,
температура,
природа растворителя

закрытая спироформа
длинноволновая олоса
поглощения в УФ-спектре
350-400 нм

открытая мероцианиновая
форма, длиноволновая олоса
поглощения в УФ-спектре
550-750 нм

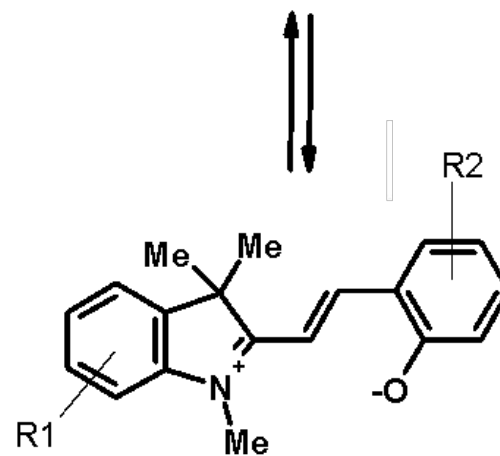
Синтез спиросоединений





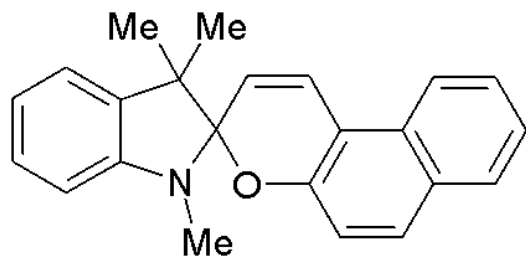
природа и положение
 заместителей,
 температура,
 природа растворителя

хиноидная структура



бетаиновая структура

Спиросоединения



+

Краун-эфир

Биорганические молекулы

Циклодекстрины

Полимеры



Фотохромная

супрамолекулярная

система



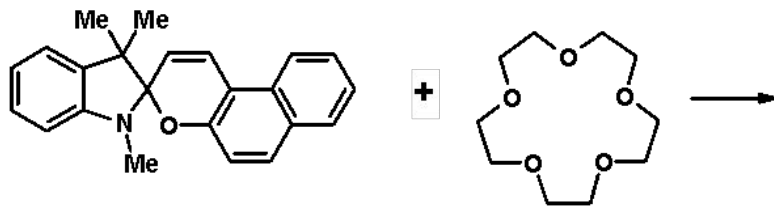
Фотоуправление

свойствами системы,

подстройка

характеристик системы

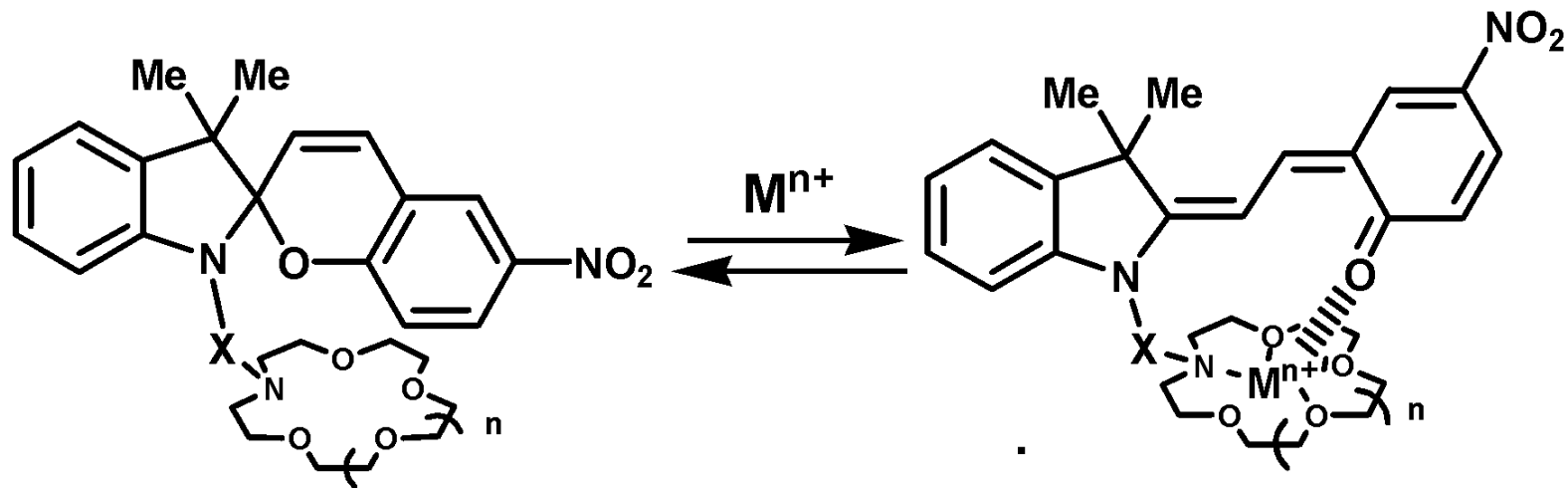
Краунсодержащие спиросоединения



Влияние катионов металлов определяется факторами:

- 1) положением ионофорной группы и цепочкой соединяющей

Стабилизация открытой мероцианиновой формы

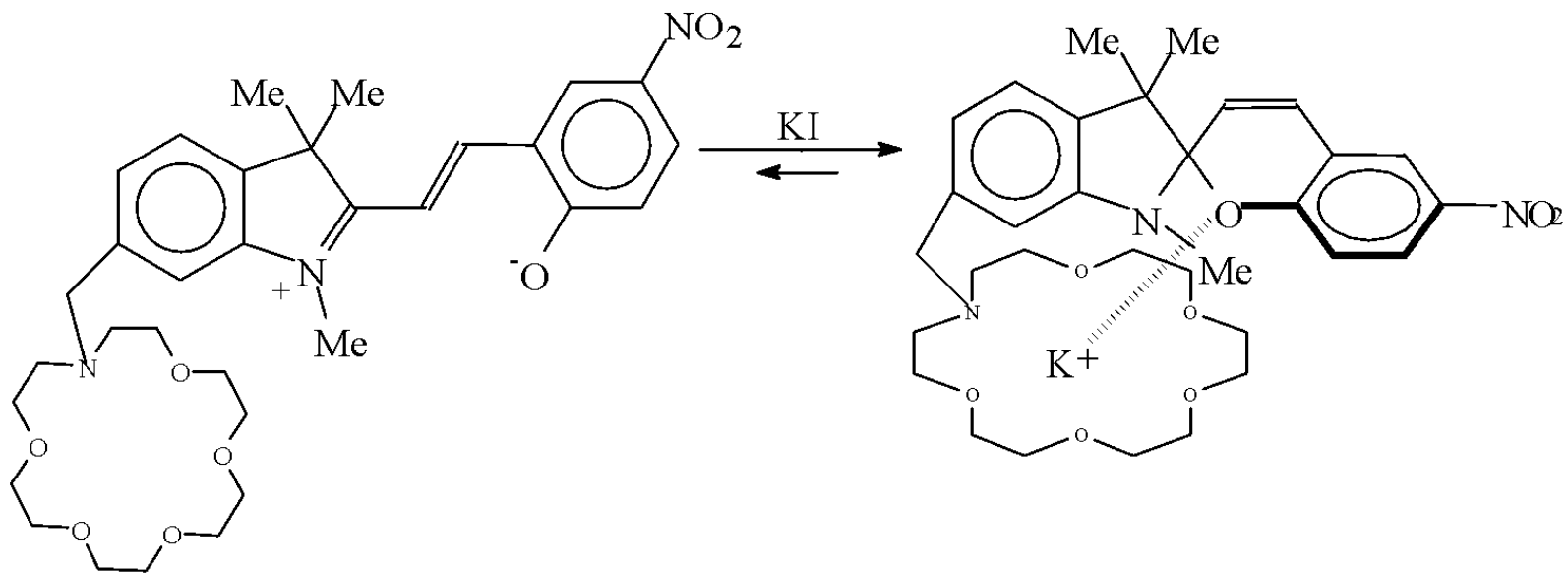


Бесцветное соединение

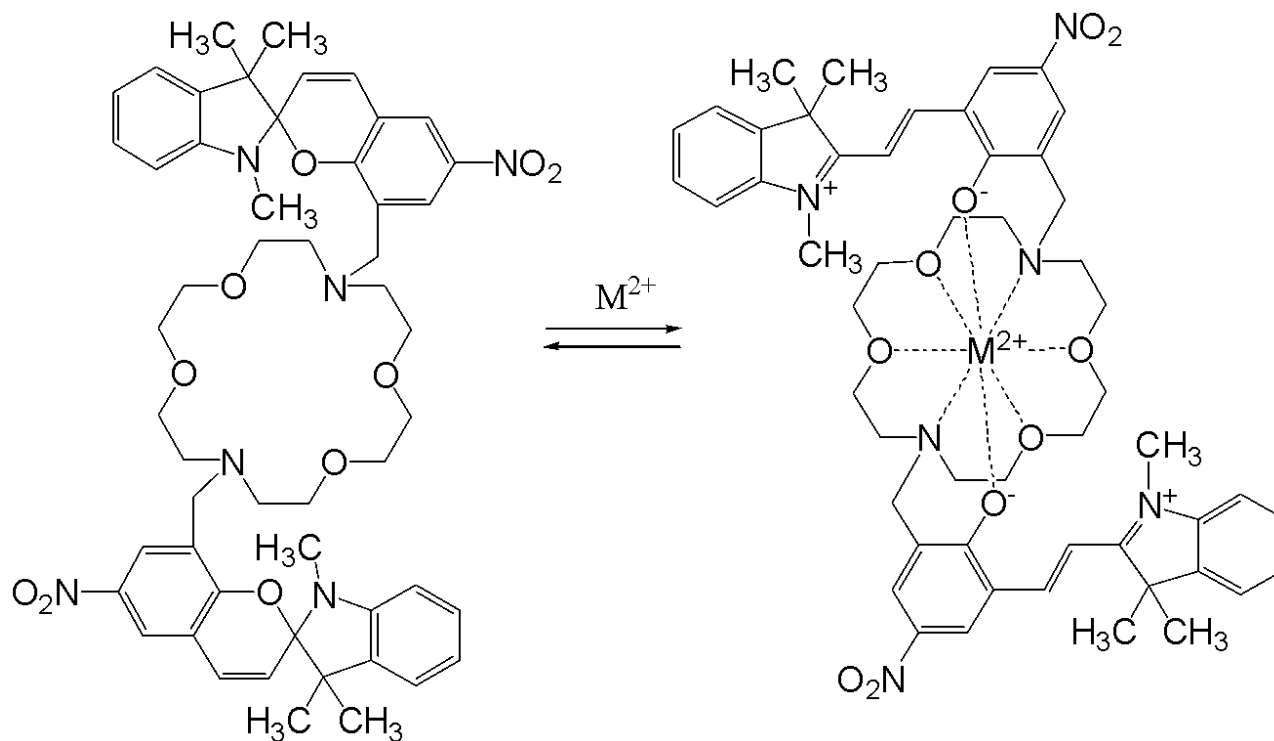
Окрашенное соединение

$n=0$, наиболее прочный комплекс и интенсивное окрашивание с Li^+
 $n=1$, наиболее интенсивное окрашивание с Na^+

Стабилизация закрытой неокрашенной формы формы



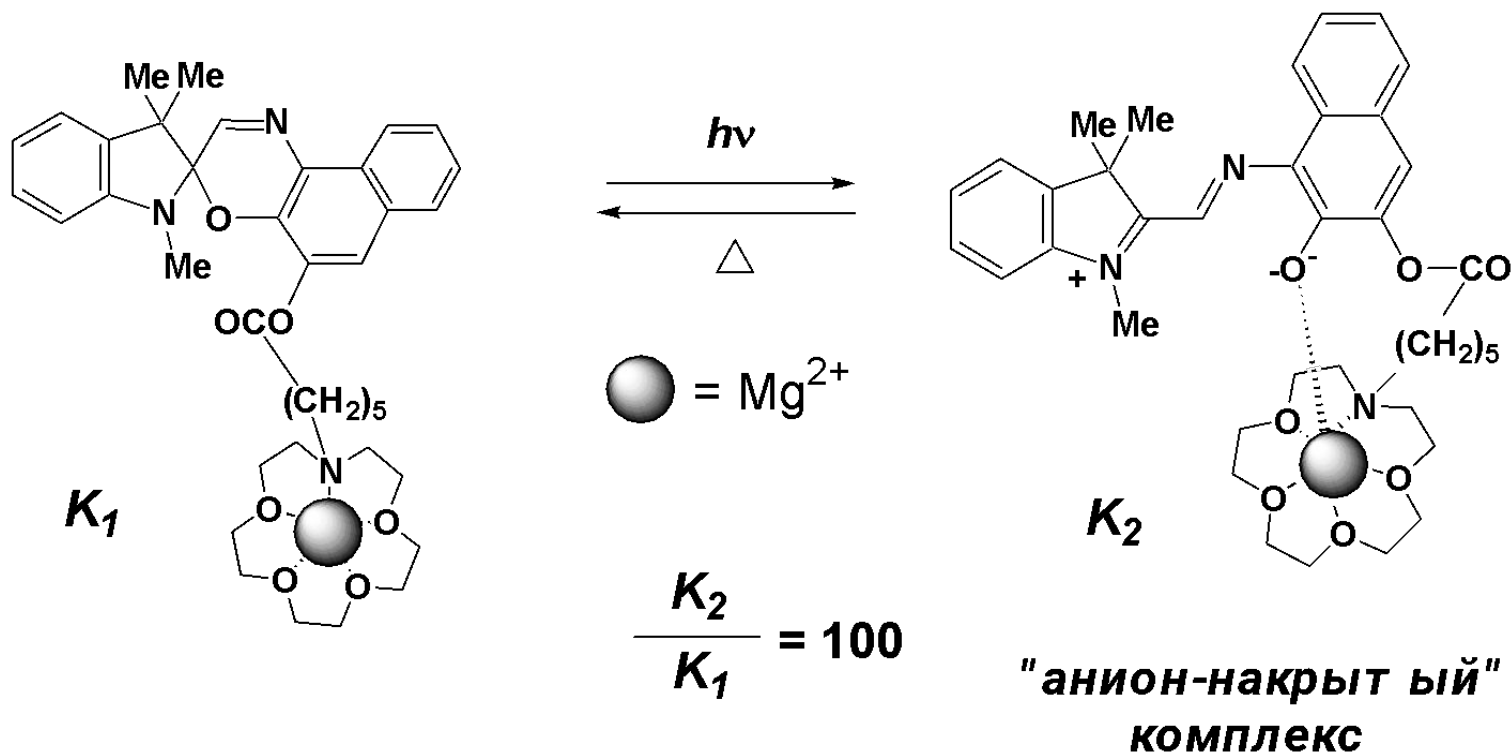
Бисфотохромы



$M = Ca, Sr, Ba$

Na, K - стабилизация открытой формы не наблюдается

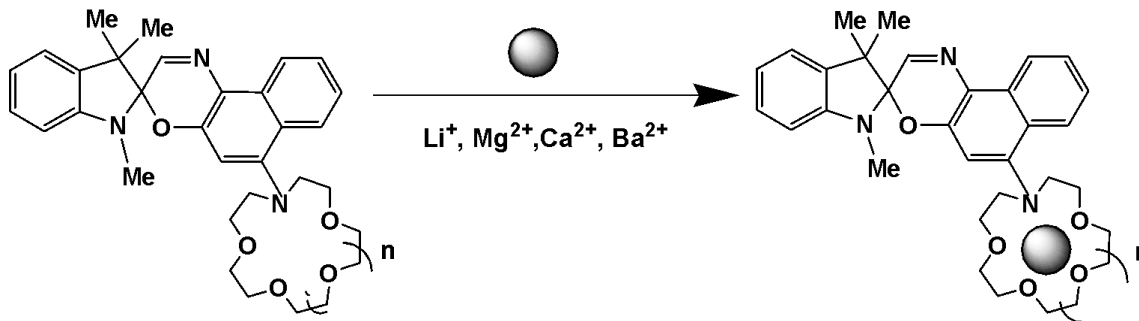
Фотоуправляемое комплексообразование спиронафтоксазинов



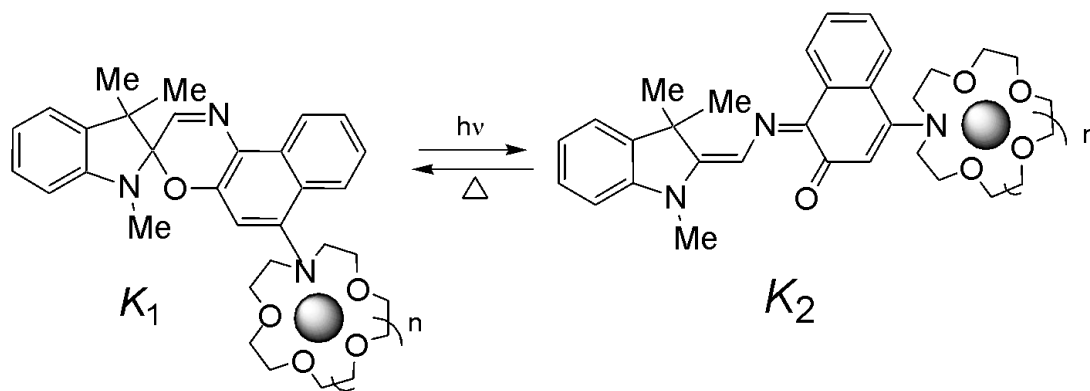
Геометрическое соответствие:

Когда $(\text{CH}_2)_n$ $n = 1$ не обнаружено образование анион-накрытого комплекса

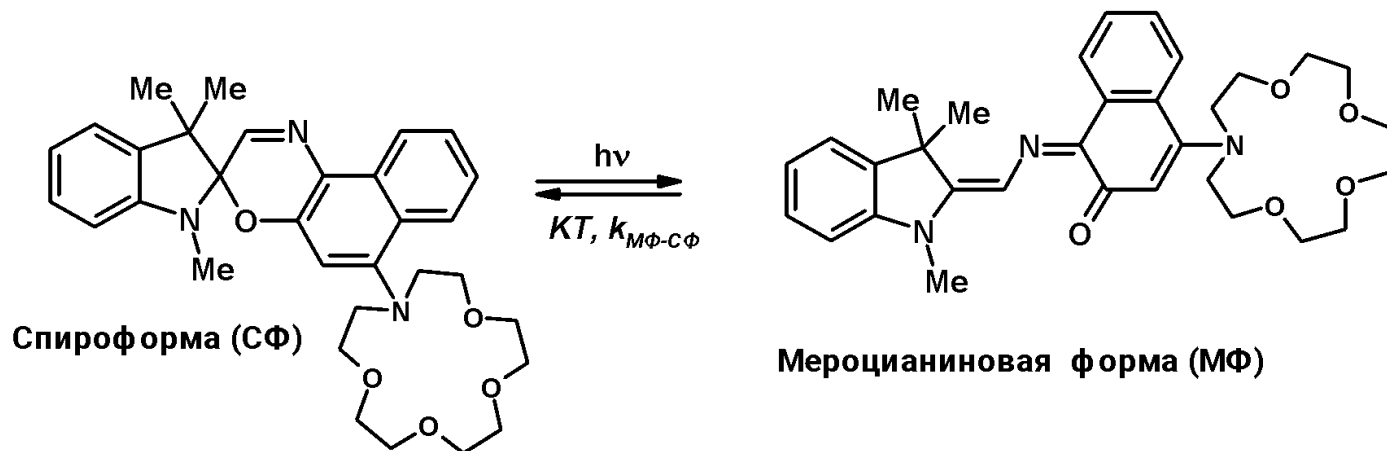
Фотоуправляемое комплексообразование спиронафтоксазинов



$\lg K_{11}$	Li^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}
$n=1$	3.3	3.2	3.7	3.1
$n=2$		2.2	4.6	5.6

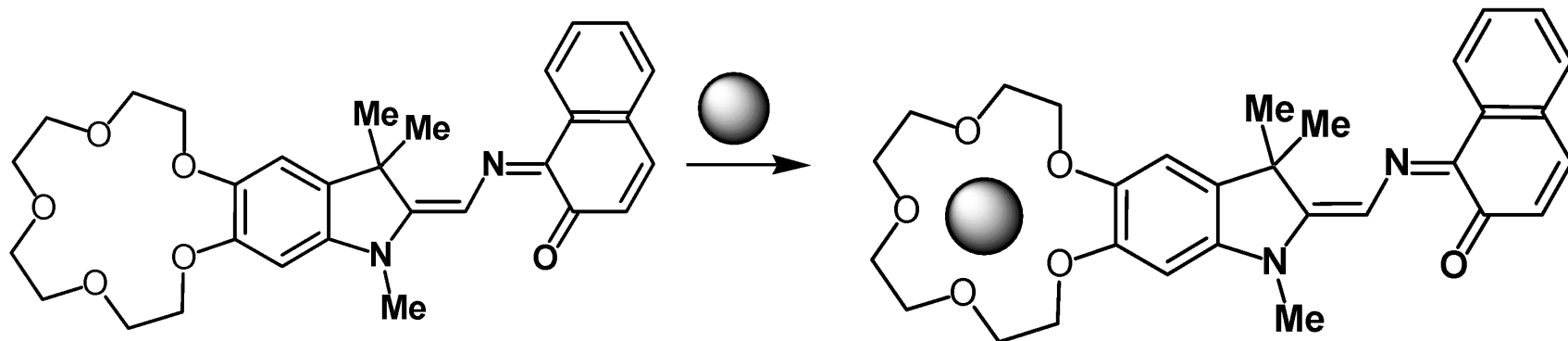


Ca^{2+}	$\lg K_1$	$\lg K_2$
$n=1$	3.6	2.4
$n=2$	4.6	2.3

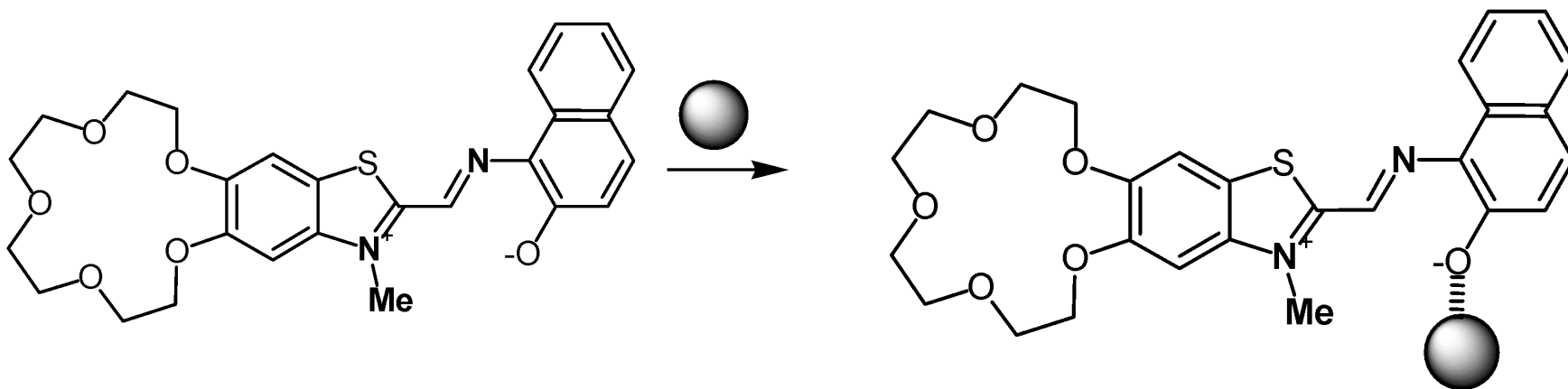


k_{MF-SF}

Б/металл	Li ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
a					
9.7	7.7	1.2	1.2	3.6	5.6
9.4	8.7	0.9	2.2	0.8	0.8

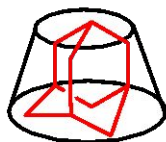
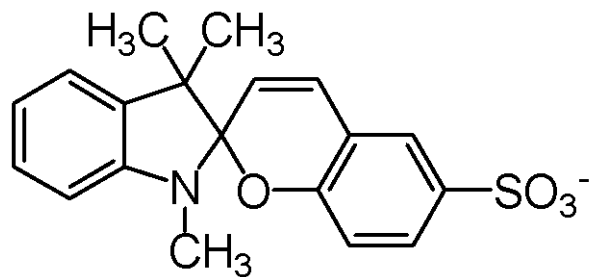
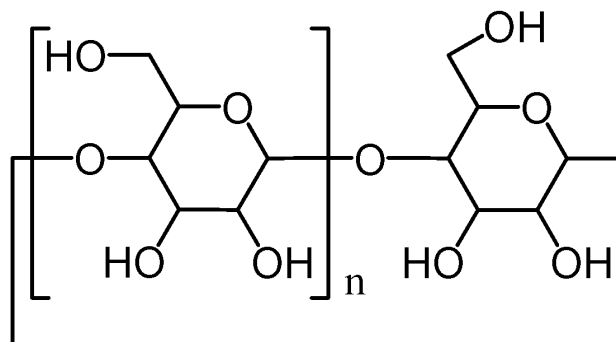


→ **Увеличение стабильности закрытой формы**

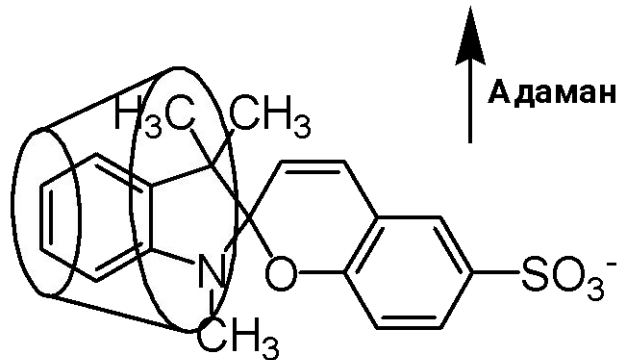


→ **Увеличение стабильности открытой формы**

Комплексы спиросоединений с циклодекстринами



Циклодекстрин

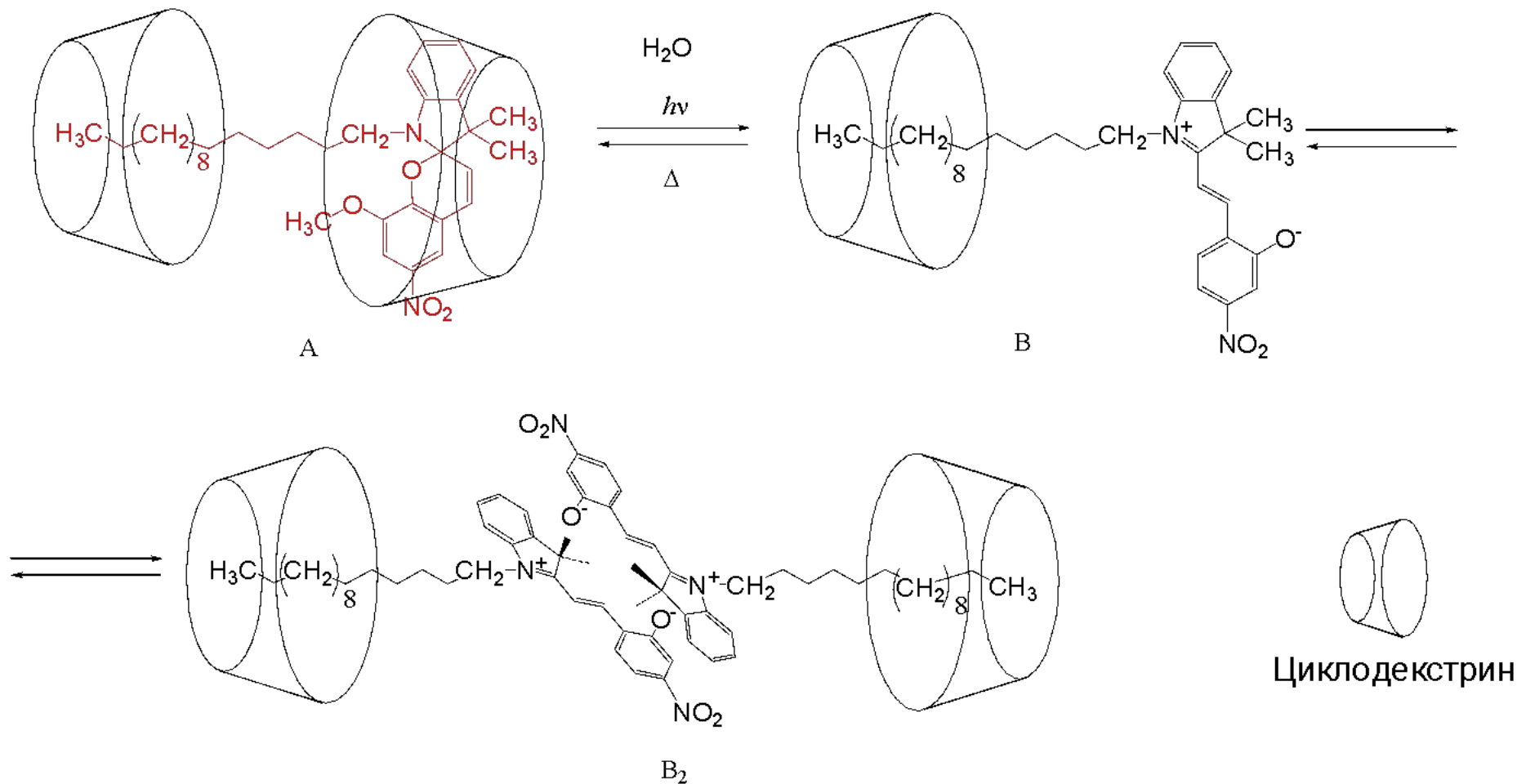


Адамантан

$\alpha\text{-CD}$ не образует комплекс
прочность комплекса:
 $\beta\text{-CD} > \gamma\text{-CD}$

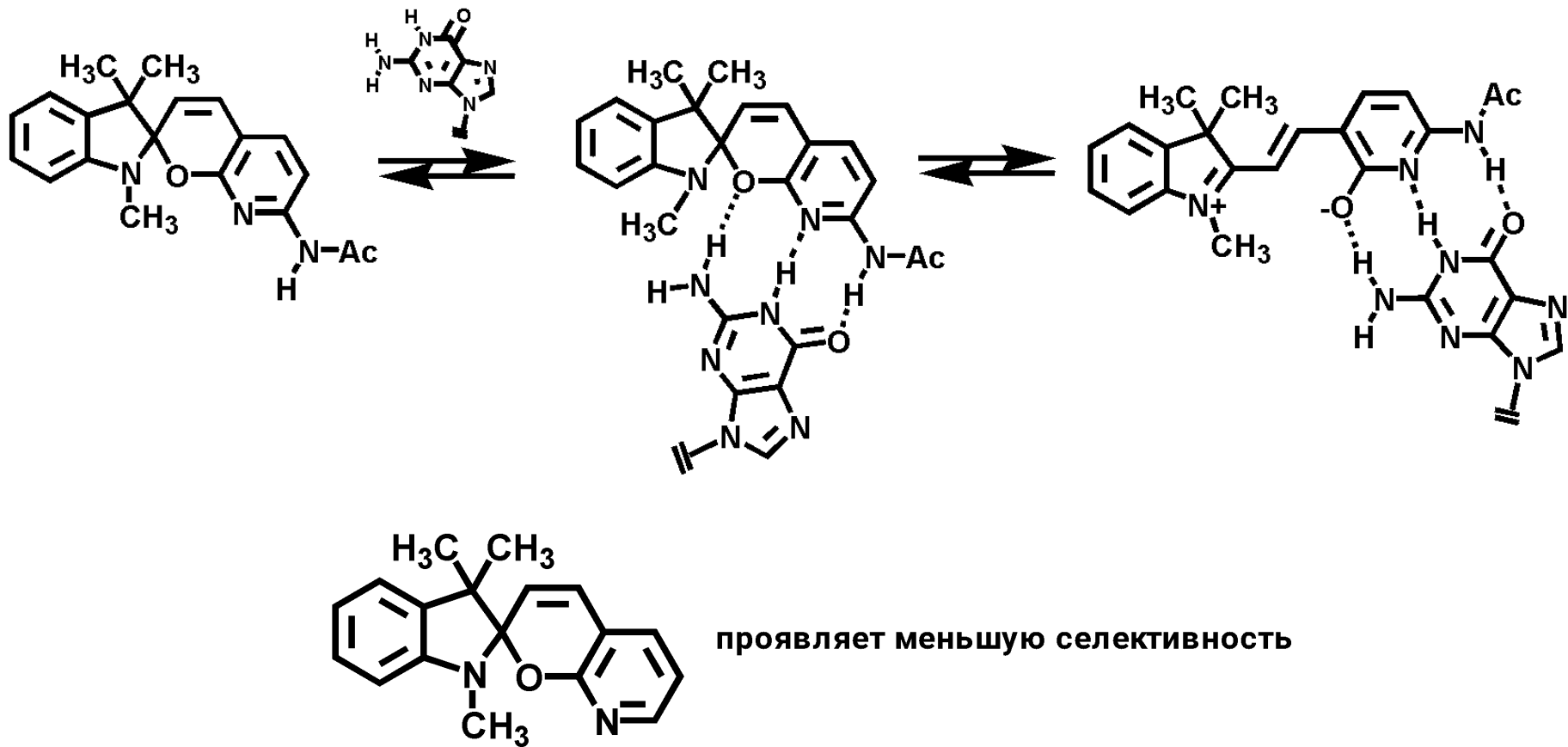
Подавляется процесс перехода в открытую форму

Комплексы спиросоединений с циклодекстринами

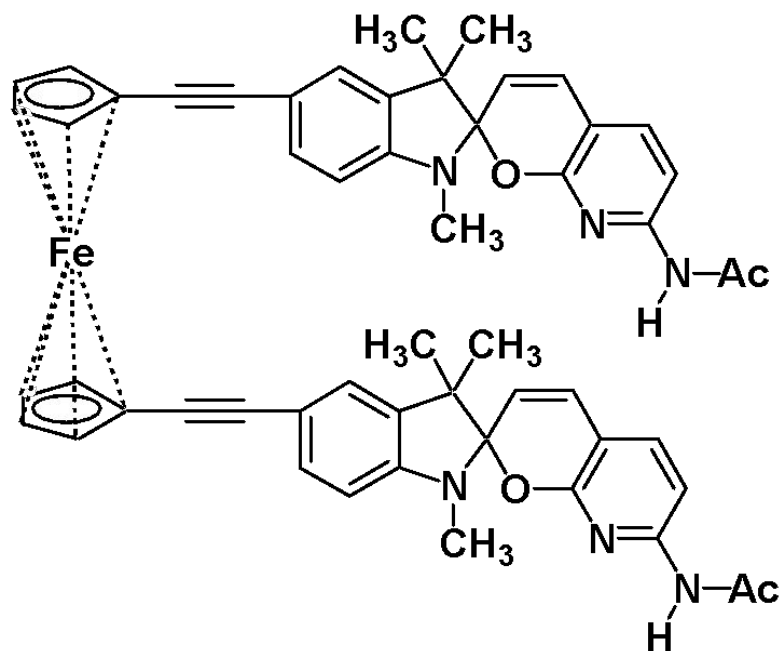


Спиропираны в качестве искусственных биологических рецепторов

гуаназин



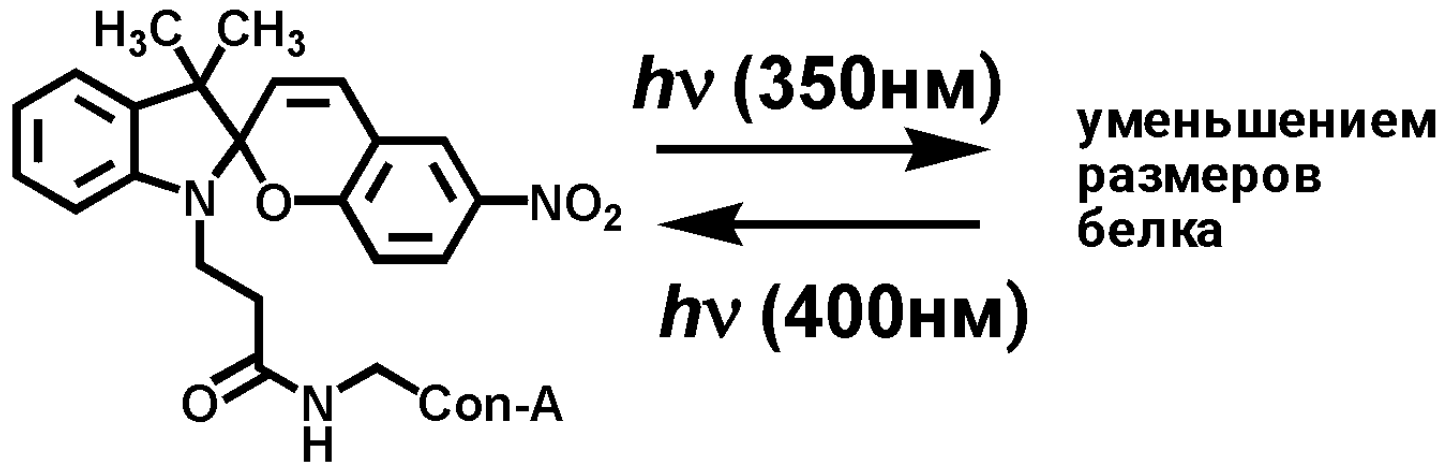
Спиропираны в качестве искусственных биологических рецепторов



+ гуанин →

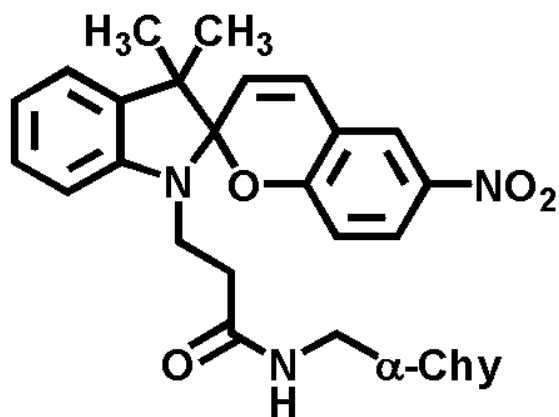
интенсивная полоса
в спектре поглощения
с максимумом 580 нм

Спиропираны в составе белков

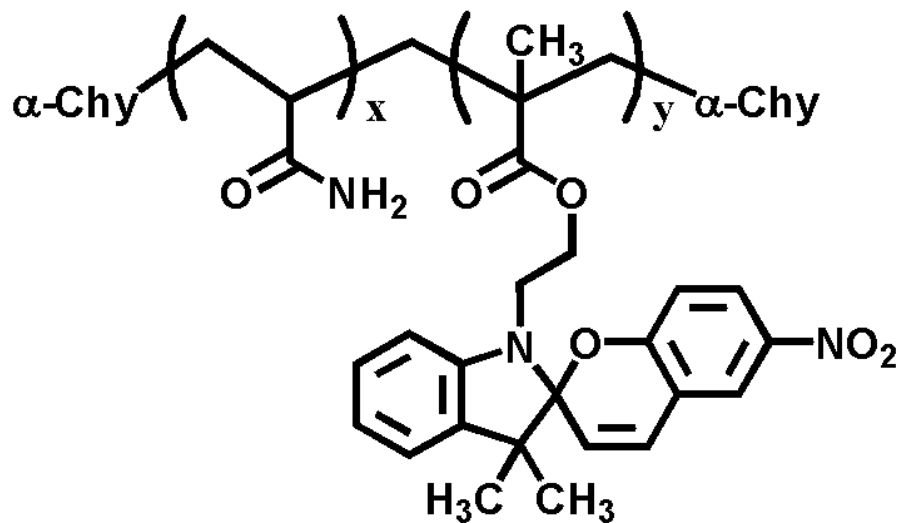


**Белок конкановалин А (Con-A)
специфично связывает
α-D-манопиранозу и α-D-глюкопиранозу**

Спиропираны в составе фермента

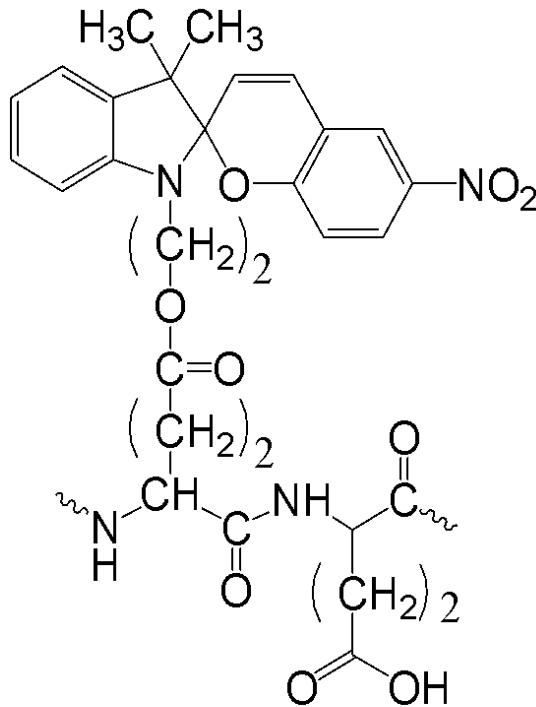


Ухудшение работы фермента

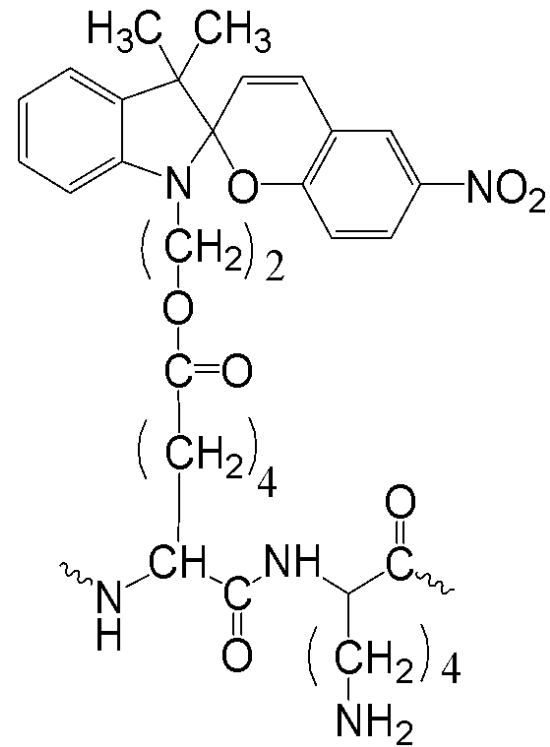


Фотоуправление работой фермента

Спиропираны в составе полипептидов



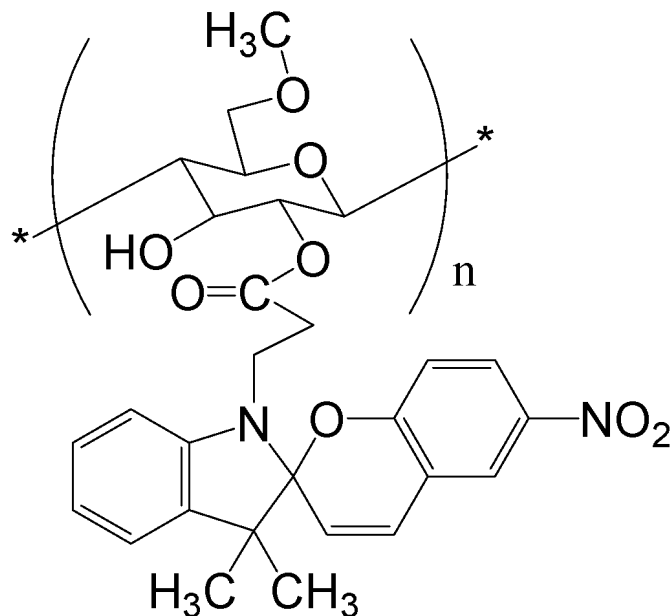
Увеличение вязкости: в 3.2 раза



1.3 раза

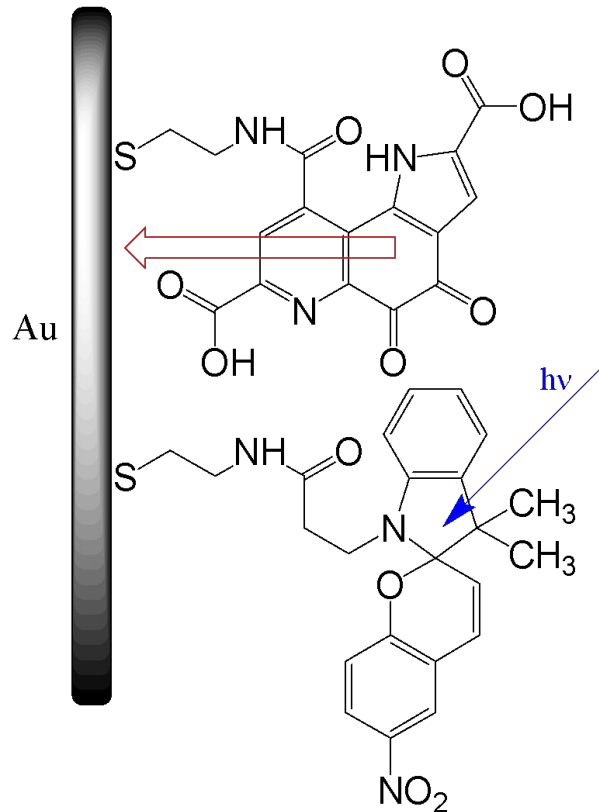
Изменения вязкости полимера связаны с фотоиндуцированными изменениями конформации ленты в упорядоченную α -спираль.

Спиропираны в составе метилцеллюлозы



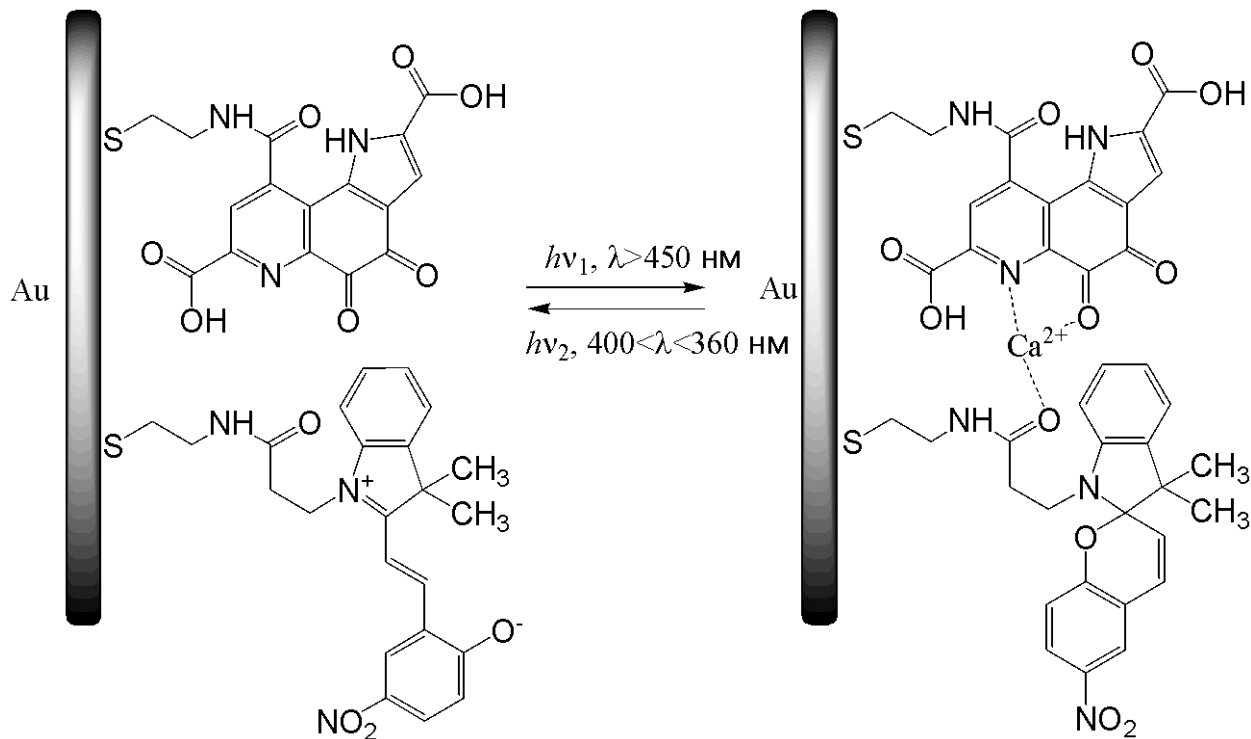
**Фотооблучение - переход в мероцианиновую форму -
понижение растворимости полимера (помутнение раствора)
Темновая релаксация в исходную спироформу -
возвращение растворимости**

Спиропирановые слои на поверхности золотого электрода



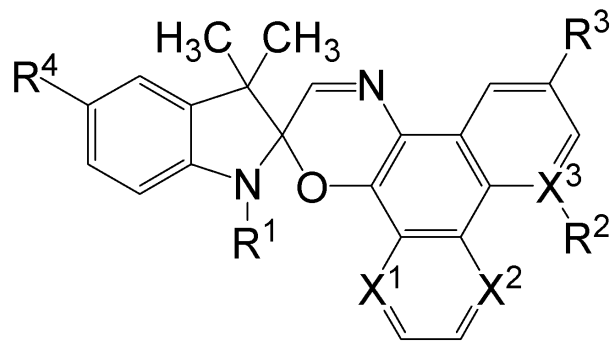
**Самособирающиеся слои:
Считывание оптического
сигнала,
записанного в монослое,
в виде
амперометрического
сигнала**

Спиропирановые слои на поверхности золотого электрода

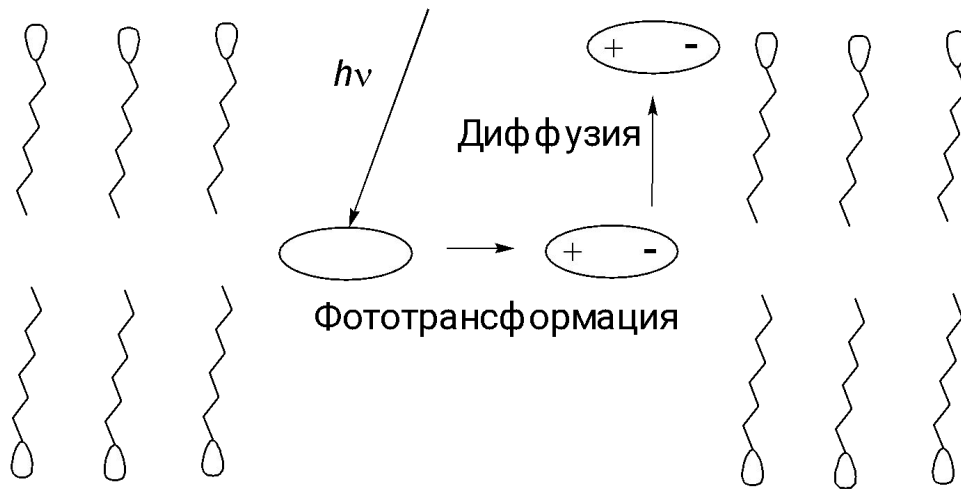


**Монослой содержащий спиропиран в присутствии катионов
кальция на поверхности электрода может быть стимулирован светом.**

Спиропираны в составе фосфолипидных мембран

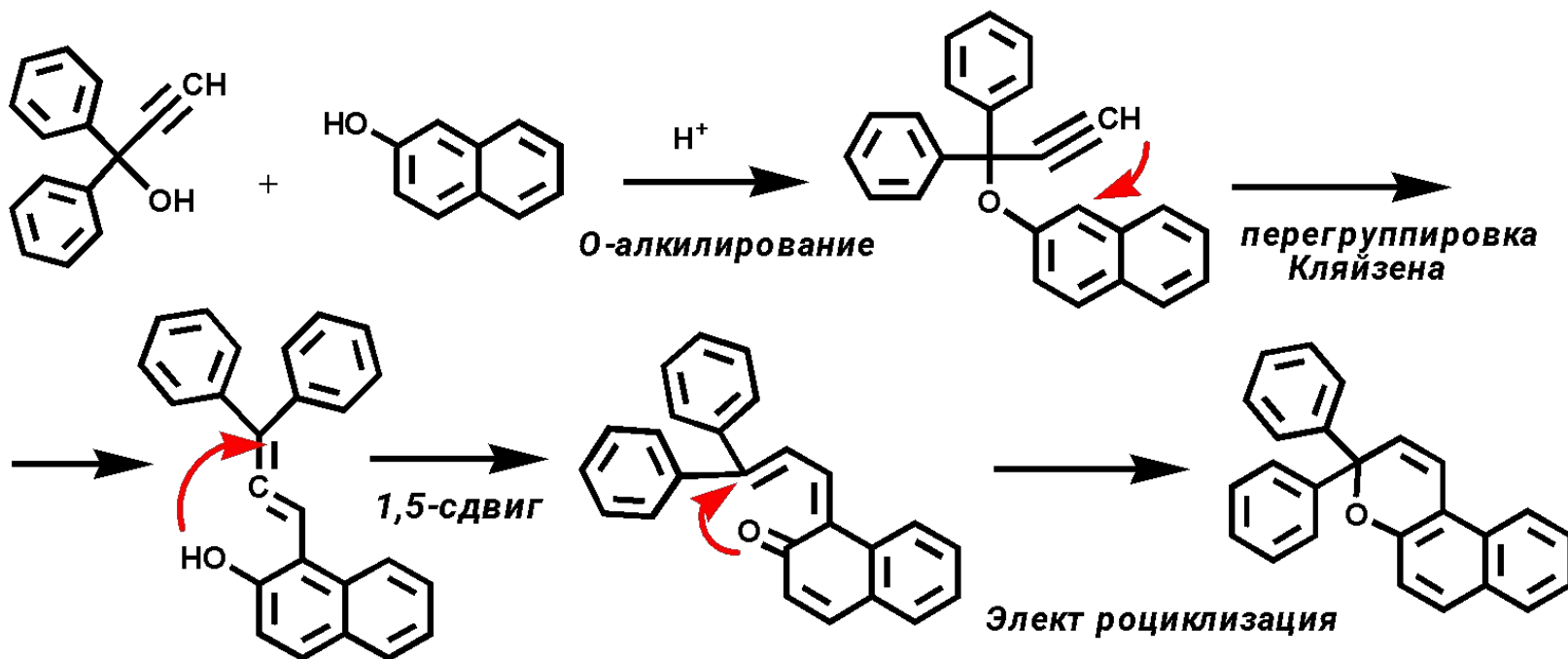
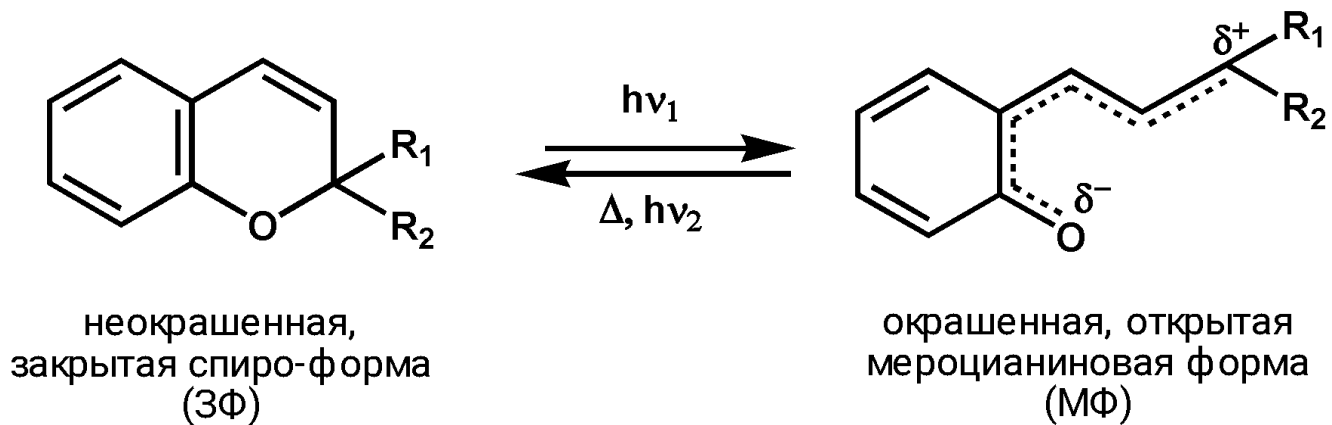


$X^1 - X^3 = \text{CH}, \text{N}$



Время диффузии - 10^{-3} сек

Нафтопираны



Краунсодержащие нафтопираны

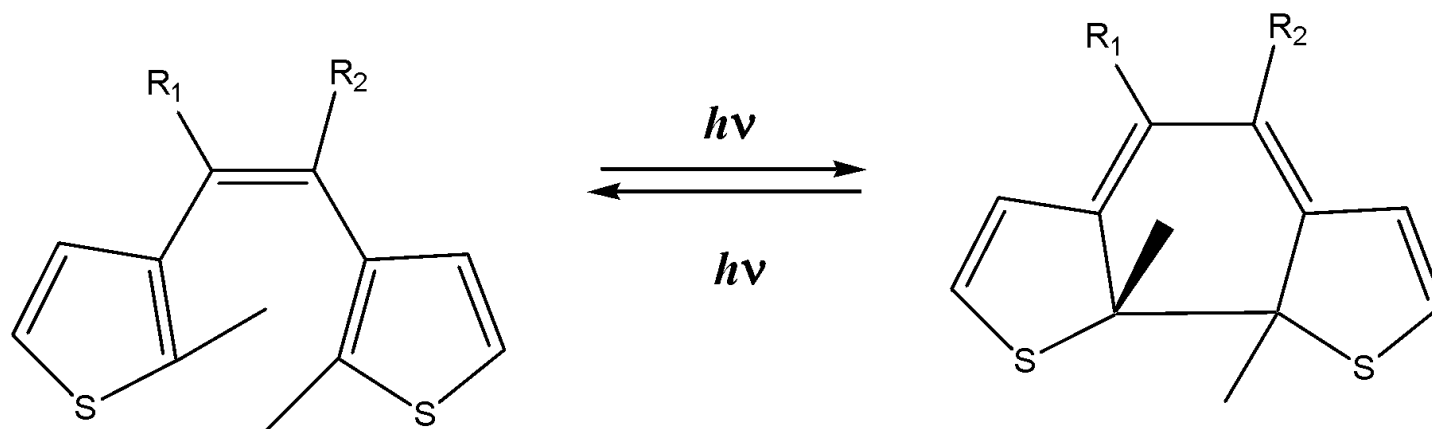
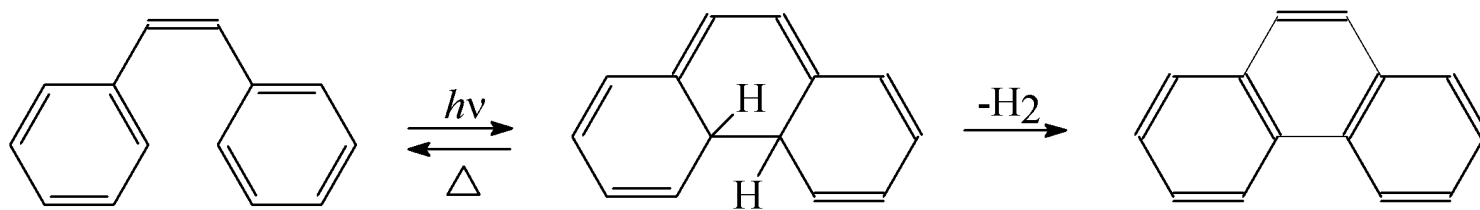
Химические сдвиги протонов фенильных групп в ЯМР-спектре

δ , м.д.	$H^{2'}$	$H^{2''}$	$H^{3'}$	$H^{3''}$
Лиганд	7.53	7.26	7.36	6.63
Комплекс	7.57	7.59	7.38	7.31

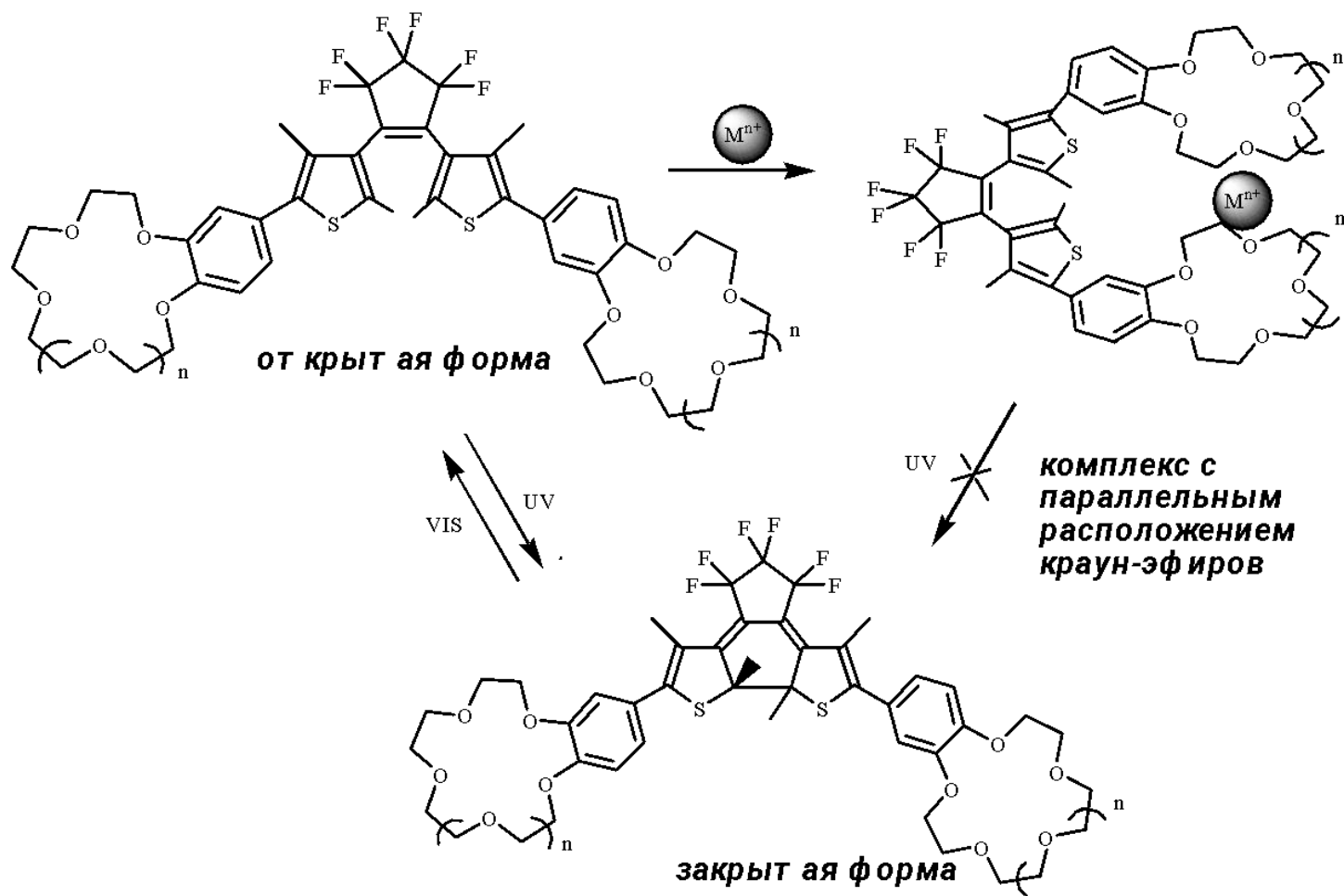
Комплексообразование

λ_{max}	540nm	441nm	504nm
k_d/s^{-1}	0.8	0.22	0.01
		$\log K$	3.9
			1.0

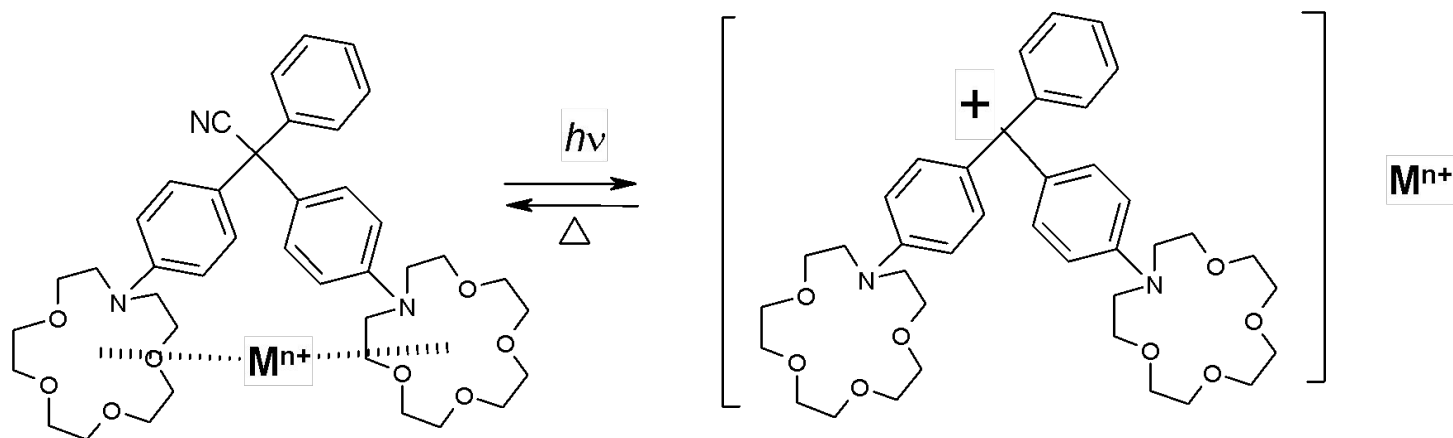
Дигетарилэтены



Краунсодержащие дигетарилэтены



Краунсодержащие трифенилметановые красители



Образование комплексов увеличивает константу скорости окрашивания соединений.

Фотоиндуцируемая ионизация соединений

приводит к понижению комплексообразующей способности ионофоров.

Заключение

1. Можно управлять свойствами фотохромных соединений через образование ансамблей. Происходит изменение спектральных характеристик молекулы. Наблюдается изменение эффективности и направление фотохромной трансформации.
2. Фотохромный фрагмент используется в системах для фотопереключения свойств (комплексообразование, электрохимические свойства, вязкость, растворимость, каталитическая активность).