



**Южный федеральный университет  
НИИ физической и органической химии**

# **СИНТЕЗ, ФОТО- И ИОНОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА СПИРОПИРАНОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИХИНОЛИНОВОГО АЛЬДЕГИДА.**

**Доклад представляет: старший научный сотрудник  
НИИ ФОХ ЮФУ, к.х.н. Екатерина Викторовна Соловьева**

**Ставрополь,  
2022**

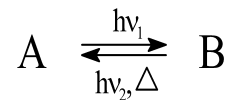
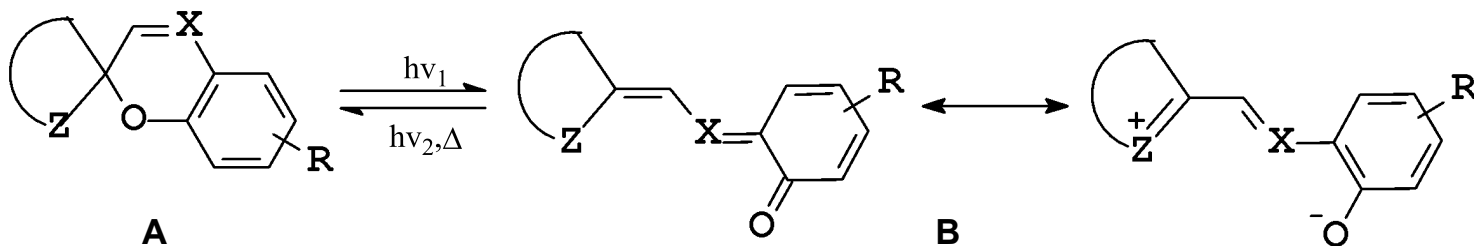


Схема 1



X = CH, CR - спиропиран, X = N - спирооксазин, Z – гетероатом

Схема 2

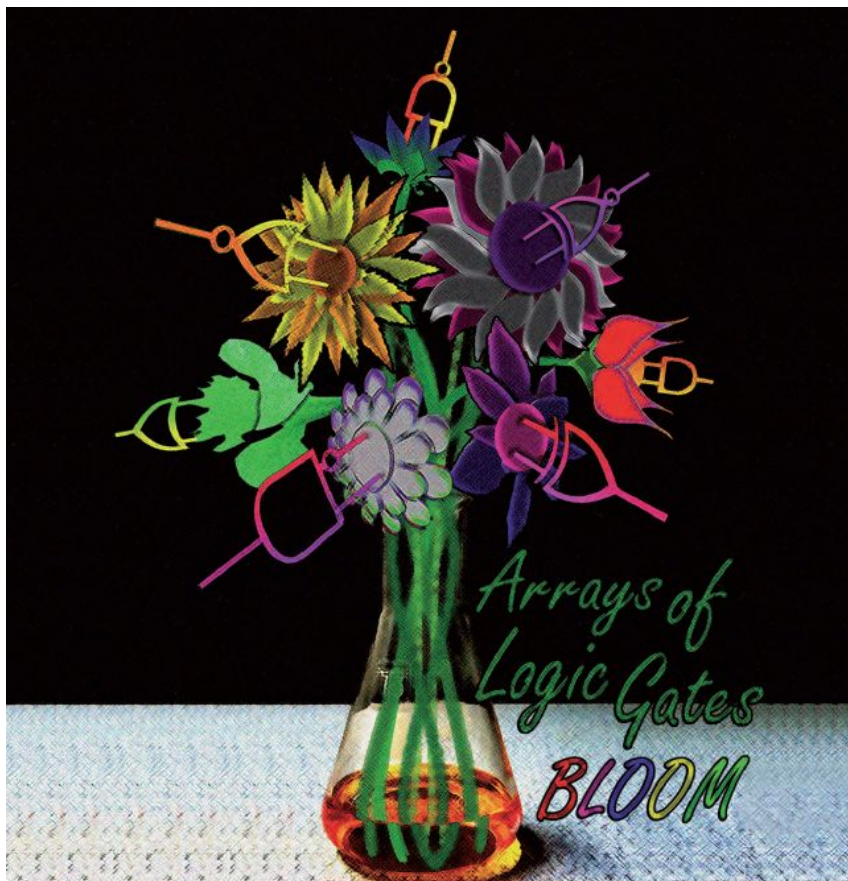
1. Irie M. // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – No. 5. – P. 1683-1684.

2. H. Dürr, H. Bouas-Laurent–Amsterdam: Elsevier Science. – 2003. – 1218 p.

3. Gugliemetti, R. // In: *Photochromism. Molecules and Systems*. Eds. H. Dürr, H. Bouas-Laurent. Chap. VIII. Amsterdam: Elsevier. – 1990. – P. 314-366.

4. Nicholas J. Turro, Vaidhyathan Ramamurthy, Juan C. Scaiano. – Sausalito: University Science Books. – 2009. – 495 p.

# Возможности применения спиropyранов



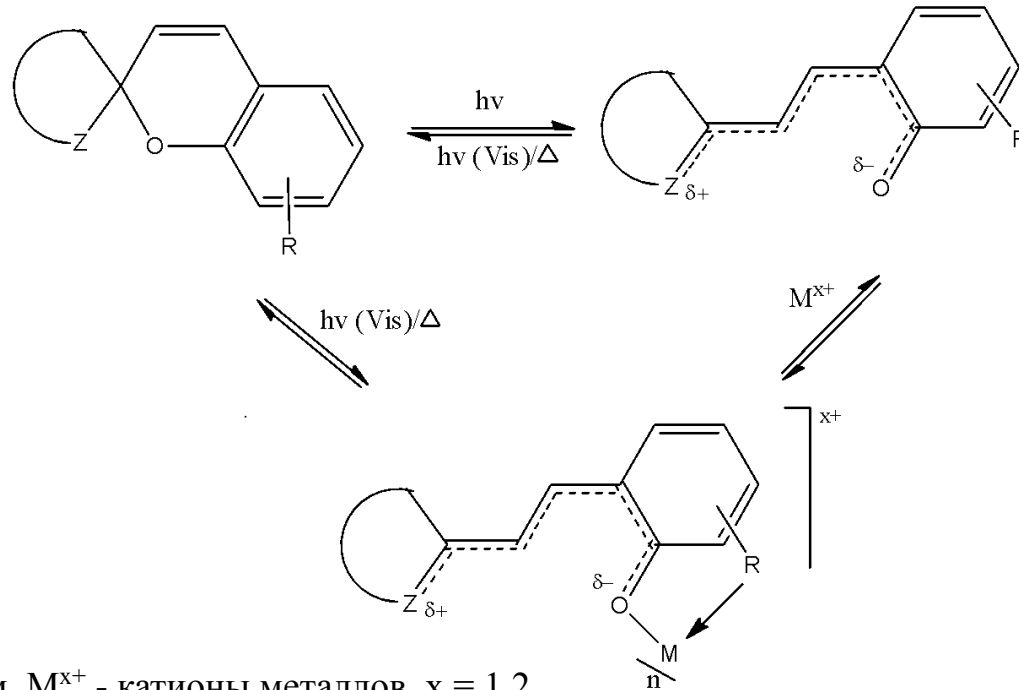
\*

- ❖ молекулярные переключатели в оптических системах регистрации, обработки и хранения информации
- ❖ полимерные материалы с фотоуправляемыми макроскопическими свойствами
- ❖ фотоуправляемый транспорт лекарственных препаратов через биологические мембраны
- ❖ флуоресцентная визуализация клеток, белков, органелл живого организма
- ❖ фотофармакология
- ❖ фотоуправляемое отслеживание ионов тяжелых металлов и молекул

1. R. Byrne, C. Ventura, F.B. Lopez, A. Walther, A. Heise, D. Diamond // Biosensors and Bioelectronics. 2010. - V.26. - P. 1392-1398.
2. S. Heng, A.M. Mak, D.B. Stubing, T.M. Monroe, A.D. Abell // Anal. Chem. 2014. - V.86. - P. 3268-3272.
3. S. Heng, C.A. McDevitt, R. Kostecki, J.R. Morey, B.A. Eijkelkamp, H. Ebdorff-Heidepriem, T.M. Monroe, A.D. Abell // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. - V. 8. - P.12727-12732.
4. M. E. Genovese, G. Caputo, G. Nanni, C. Setti, M. Bustreo, G. Perotto, A. Athanassiou, D. Fragouli // ACS Appl. Mater. Interfaces 2017. - V. 9. - P. 40707-40715.
5. S. Goswami, K. Aich, S. Das, A. Kumar Das, D. Sarkar, S. Panja, T. Kumar Mondalb, S. Mukhopadhyay // Chem. Commun. 2013. - V.49. - P. 10739-10741.
6. P. Rivera-Fuentes, S.J. Lippard // ChemMedChem. 2014. - V. 9. - P. 1238 -1243.
7. P. Rivera-Fuentes, A. T. Wrobel, M. L. Zastrow, M. Khan, J. Georgiou, T. T. Luyben, J. C. Roder, K. Okamoto, S. J. Lippard // Chem. Sci., 2015. - V. 6. - P.1944-1948.
8. S. Heng, P. Reineck, A. K. Vidanapathirana, B. J. Pullen, D. W. Drumm, L. J. Ritter, N. Schwarz, C. S. Bonder, P. J. Psaltis, J. G. Thompson, B. C. Gibson, S. J. Nicholls, A. D. Abell // ACS Omega 2017. - V. 2. - P. 6201-6210.
9. Y. Li, Y. Zhao, W. Chan, Y. Wang, Q. You, C. Liu, J. Zheng, J. Li, S. Yang, R. Yang // Anal. Chem. 2015. - V.87. - P 584-591

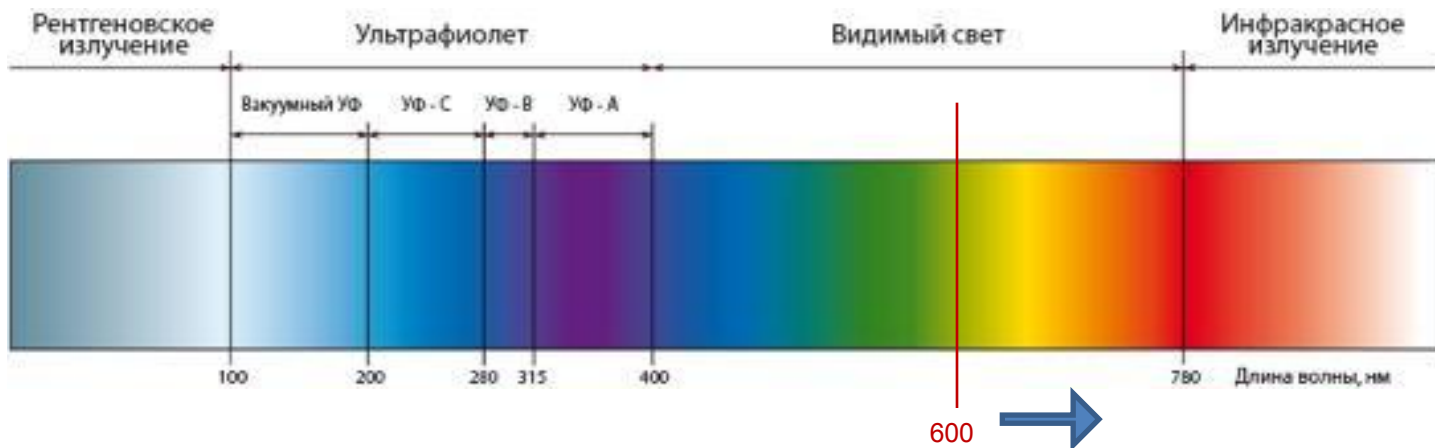
\* A. P. de Silva, Chem. Asian J., 2011, 6, 750-766.

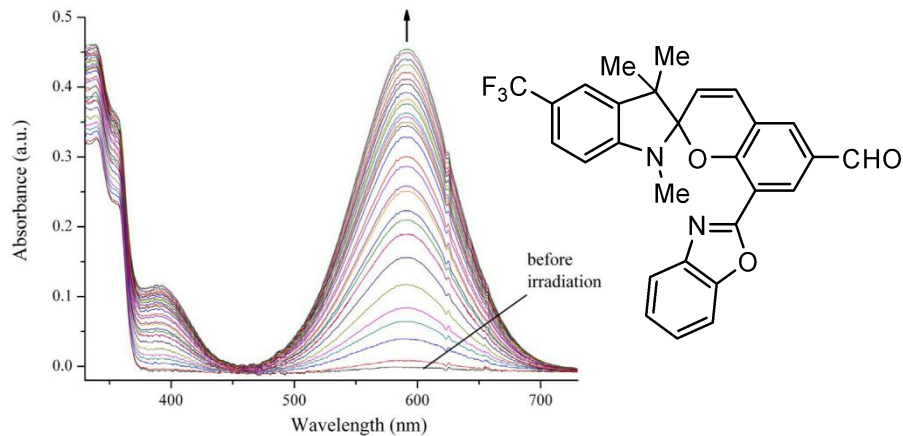
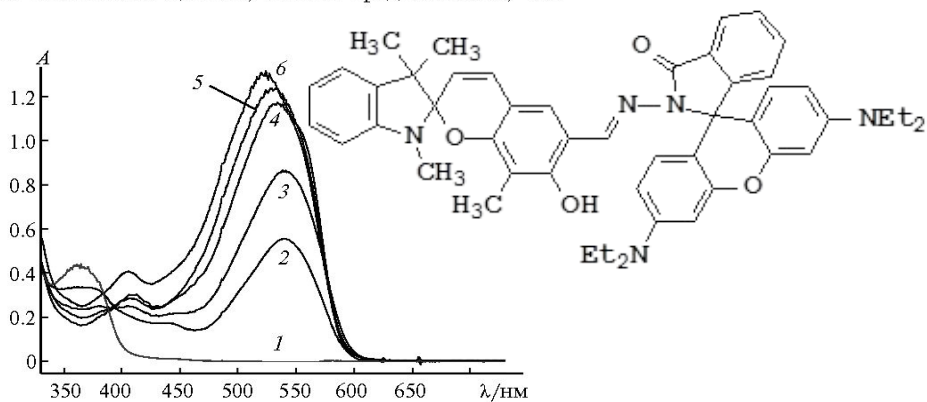
# Фотохромизм и ионохромизм спиропирановых систем



Z - гетероатом,  $M^{x+}$  - катионы металлов,  $x = 1, 2$ ,  
R - хелатирующий заместитель,  $n = 1, 2$

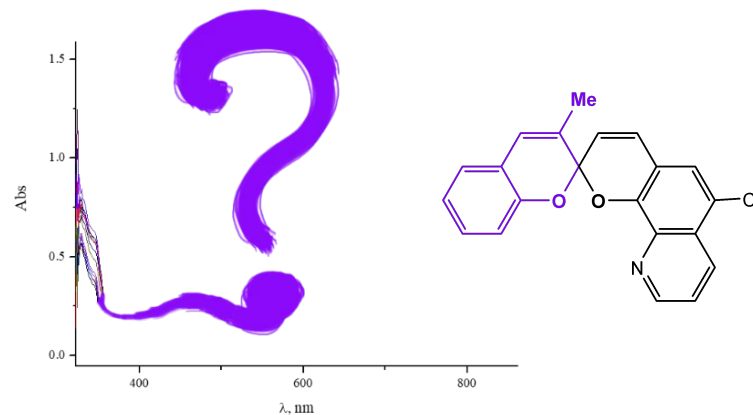
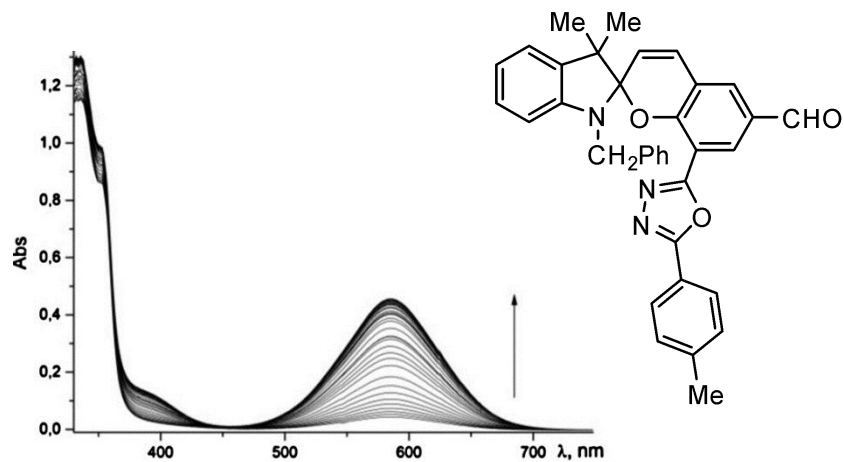
Схема 3



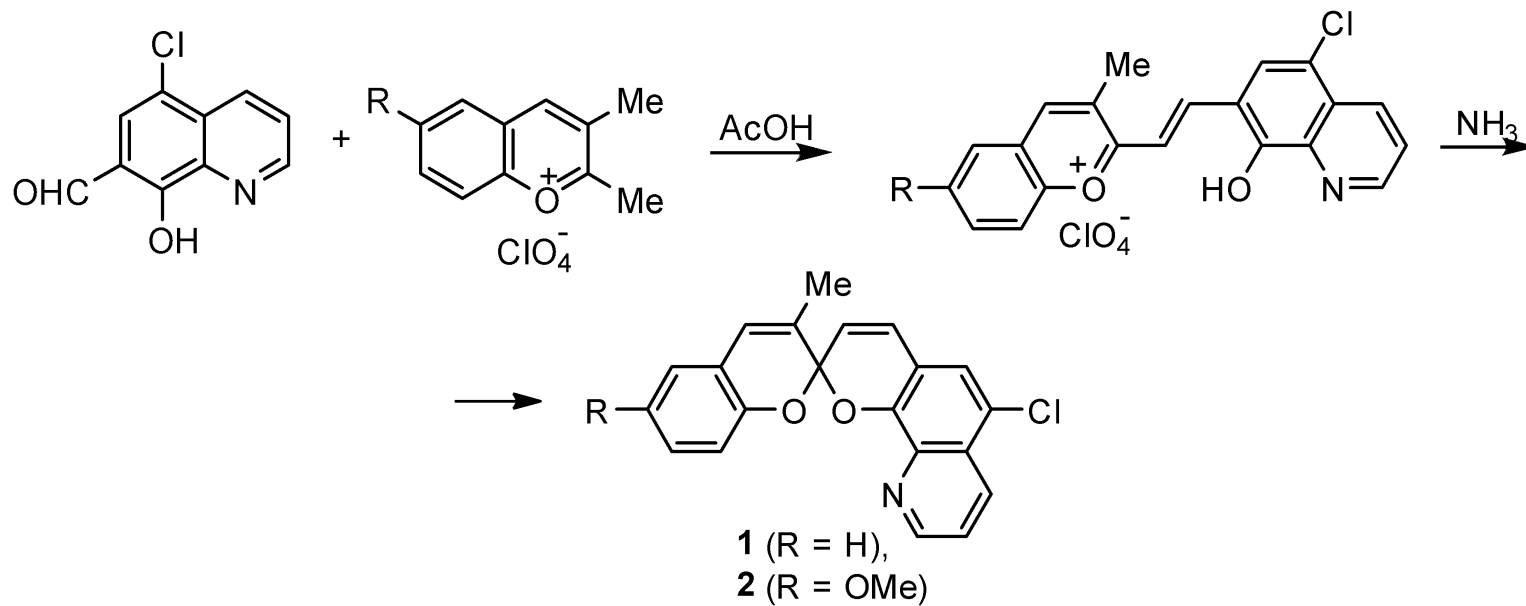


Е.В. Соловьева, Н.А. Волошин, А.В. Чернышев, И.А. Ростовцева, А.А. Шамаева, К.Е. Шепеленко, А.В. Метелица, Г.С. Бородкин, В.И. Минкин // *Изв. АН, Сер. хим.*, 2016, № 12, с. 2895-2900.

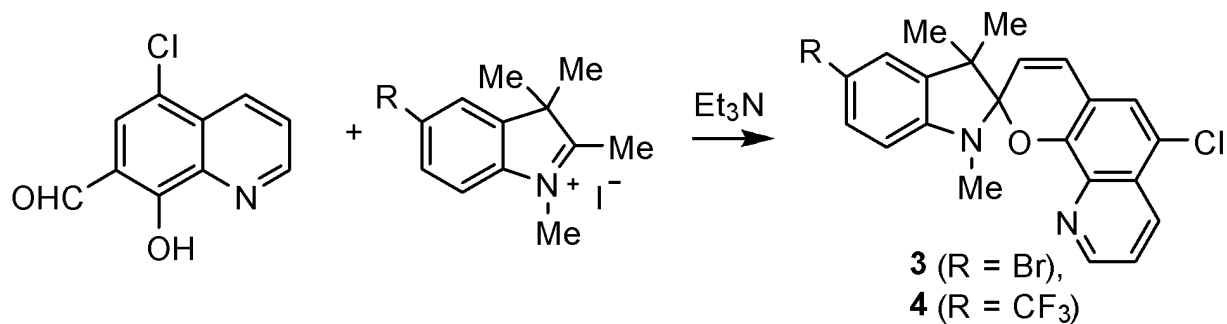
A.V. Chernyshev, N.A. Voloshin, I.A. Rostovtseva, E.V. Solov'eva, E.B. Gaeva, A.V. Metelitsa // *Dyes and Pigments*, 2018, 158, P. 506-516.



A.V. Chernyshev, N.A. Voloshin, E.V. Solov'eva, E.B. Gaeva, Ya. V. Zubavichus, V.A. Lazarenko, V.G. Vlasenko, V.N. Khrustalev, A.V. Metelitsa // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2019, 378, P. 201-210.



**Схема 4**



**Схема 5**

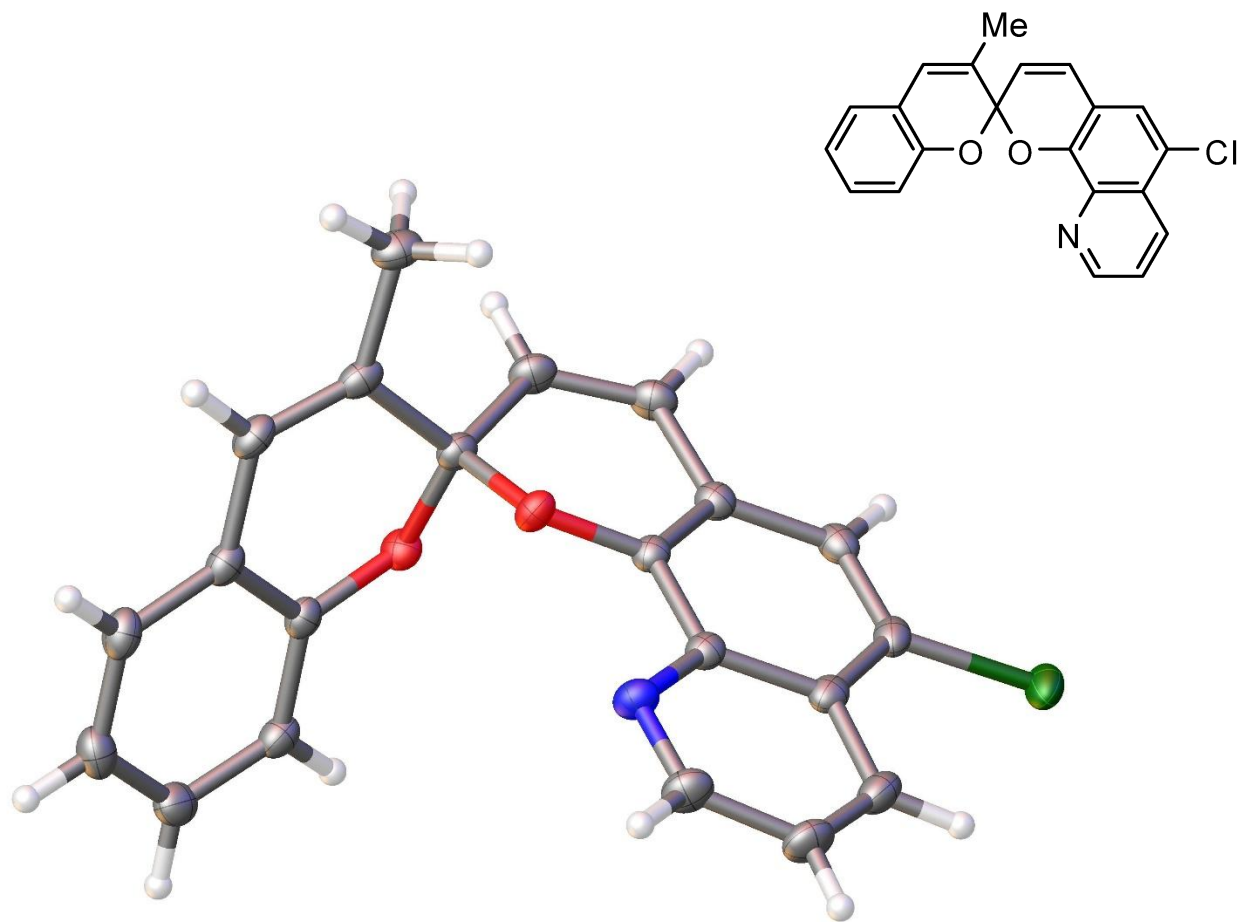


Рисунок 1. Молекулярная структура спиропирана **1**

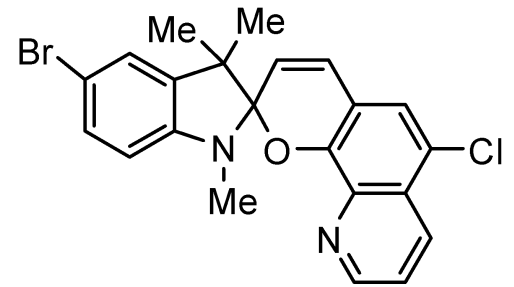
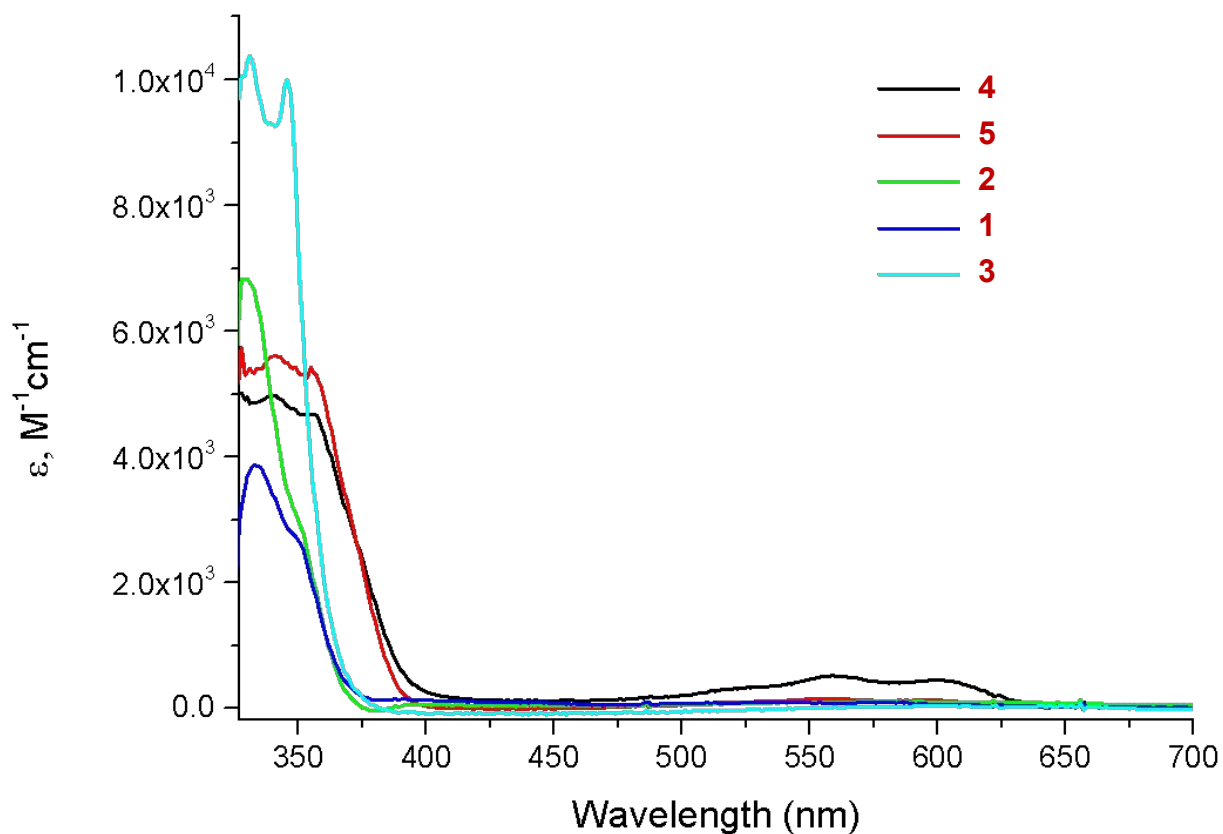


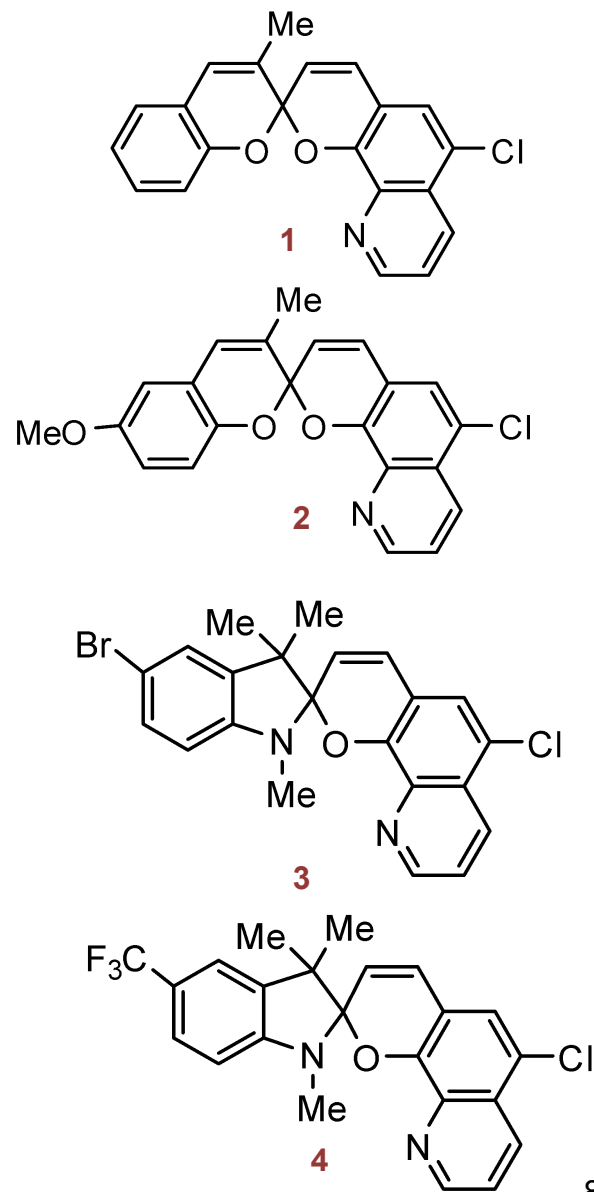
Рисунок 2. Молекулярная структура спиропирана **3**

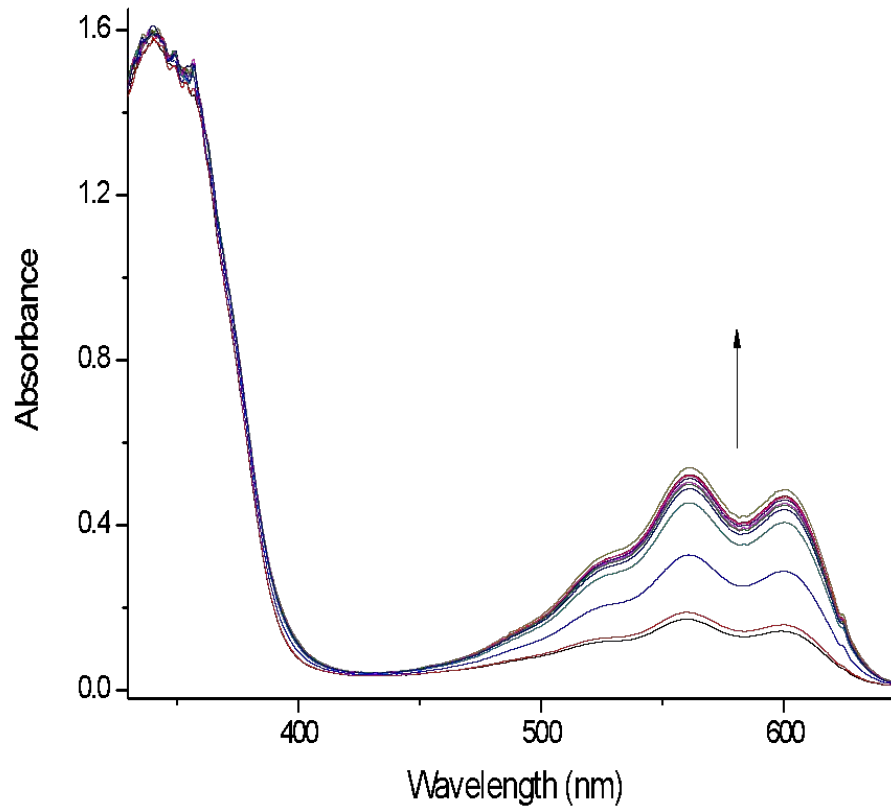
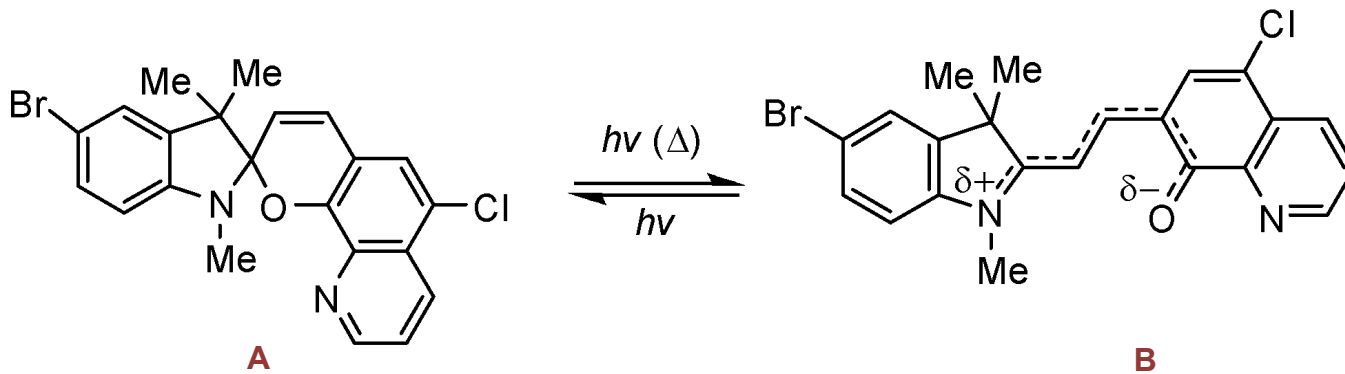


# Спектральные и фотохромные свойства



**Рисунок 3. Спектры поглощения спиропиранов 1-4 в ацетоне (T=293K).**





**Рисунок 4. Фотоокрашивание раствора спиропирана **3** при облучении УФ-светом,  $T = 293$  К.**

# Комплексообразующие свойства

## Случай образования моно-комплекса

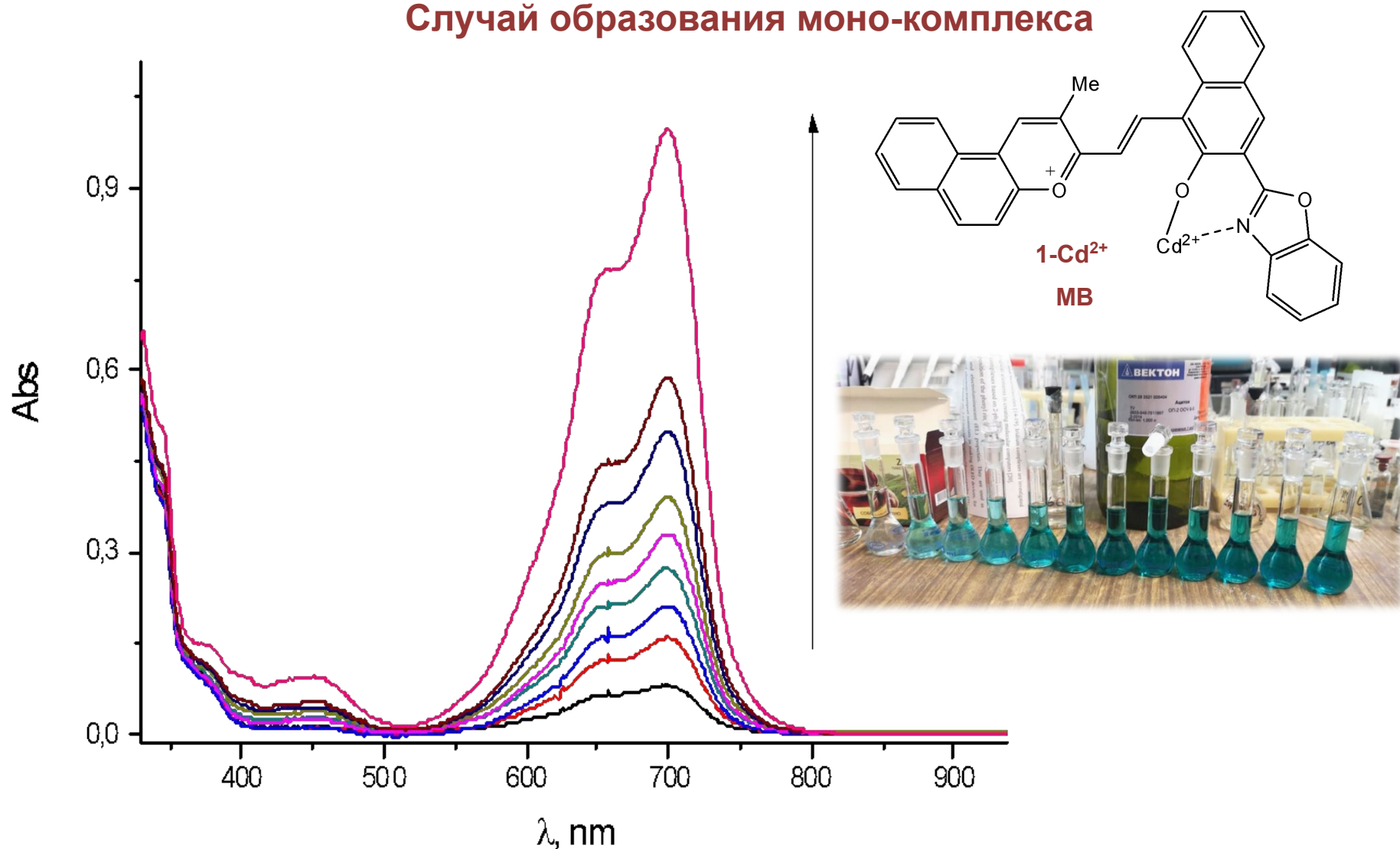
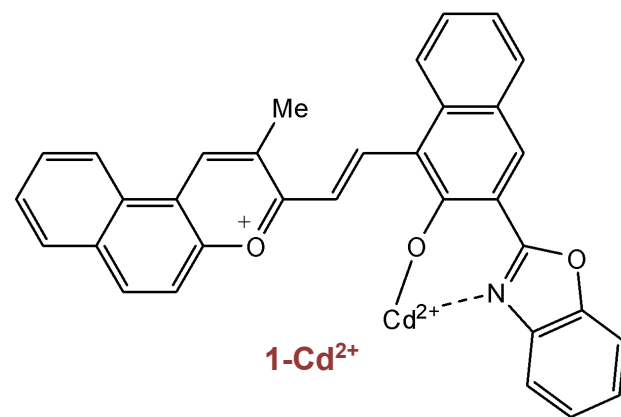
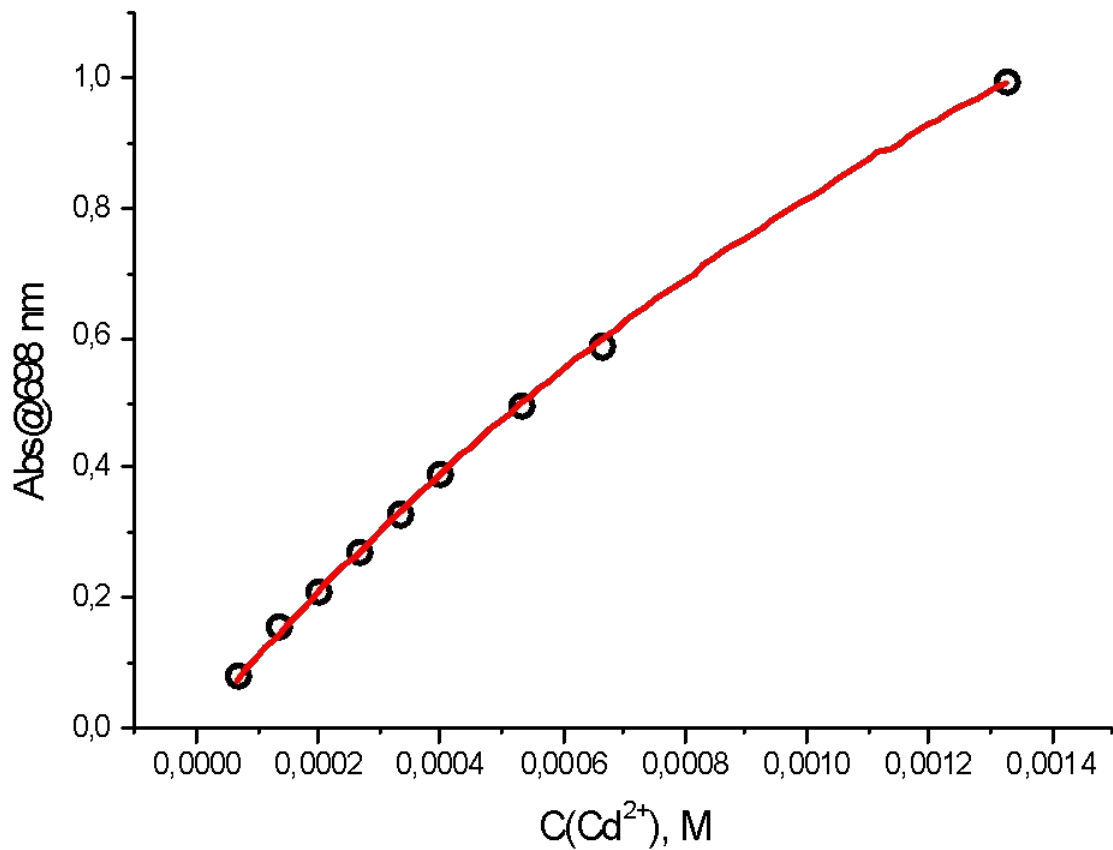


Рис. 5. Спектры поглощения спиробипирана **1** в ацетоне при добавлении различных количеств соли Cd<sup>2+</sup>.



**Рис. 6. Зависимость оптической плотности в максимуме длинноволнового поглощения комплекса спиробипирана **1** с  $\text{Cd}^{2+}$ , точки – эксперимент, сплошная кривая – результат расчета.**

## Случай моно- и бис- комплексов

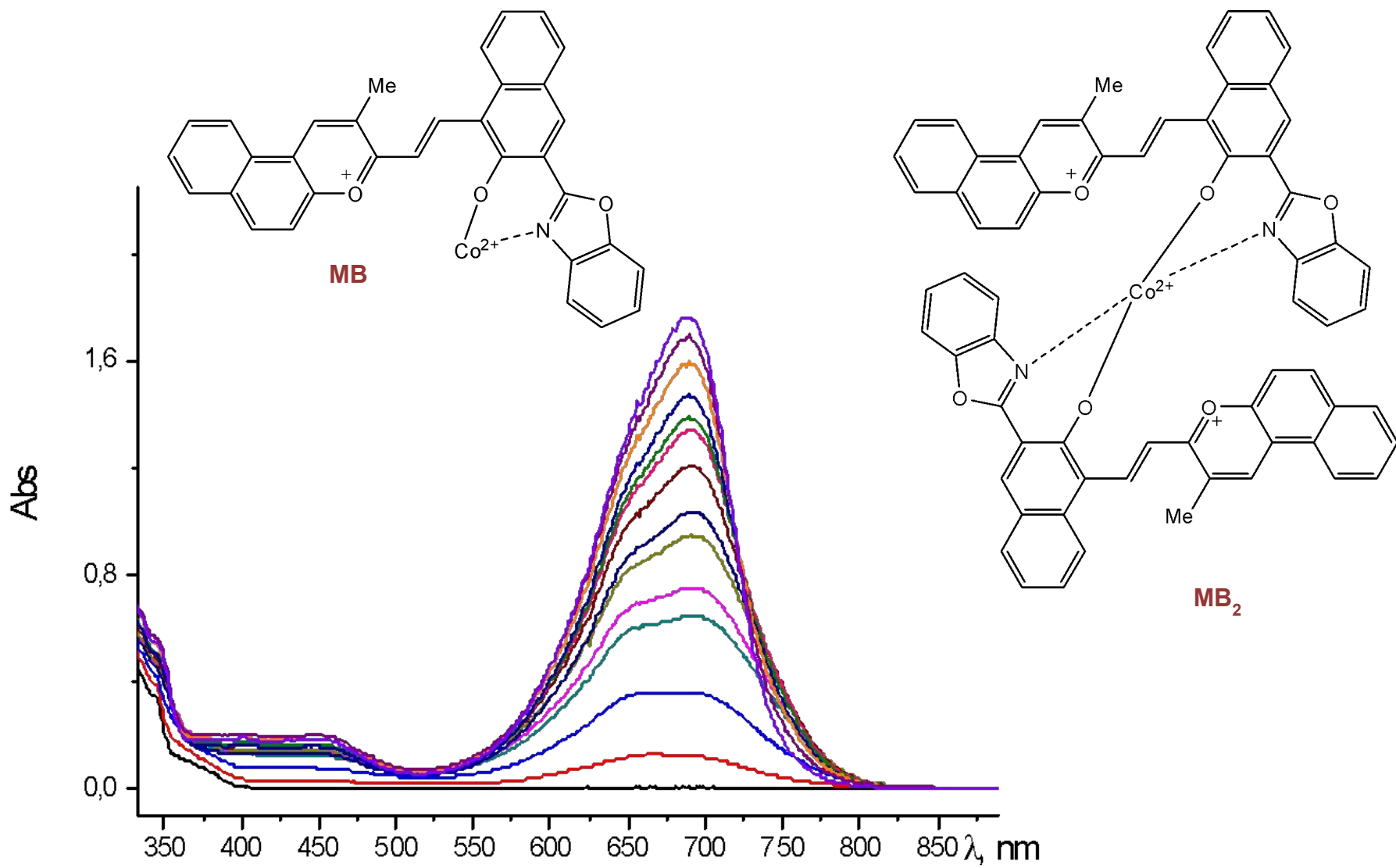
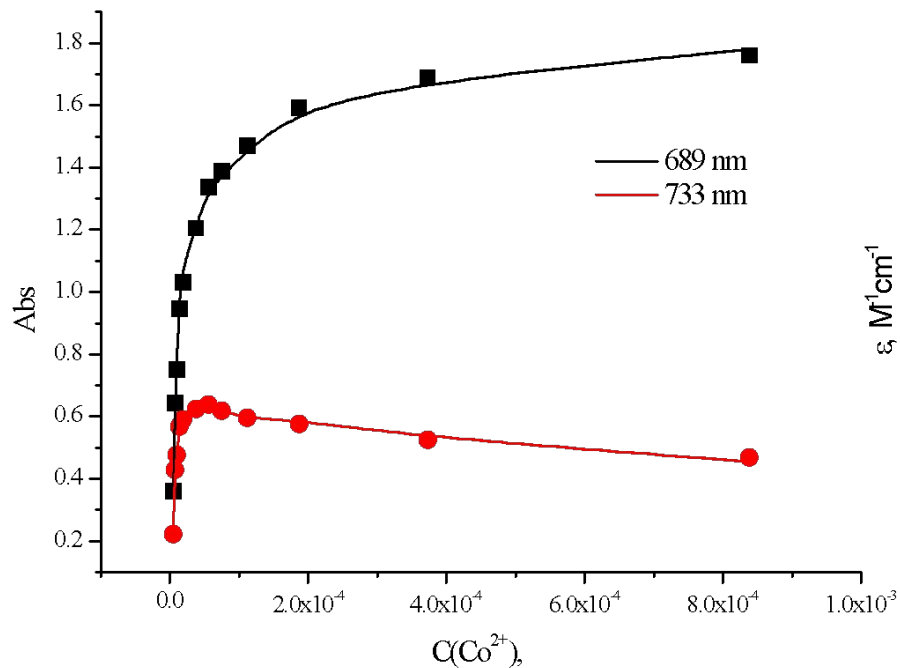
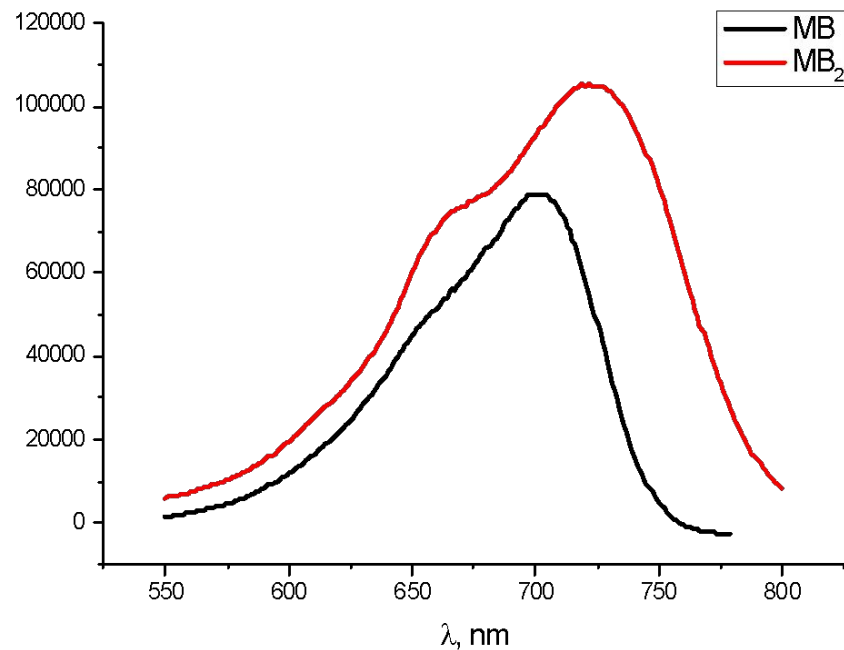


Рис. 7. Спектры поглощения раствора спиропирана **1** в ацетоне в присутствии  $\text{Co}^{2+}$ .



**Рис. 8.** Зависимость оптической плотности на выбранных длинах волн раствора спиропирана **1** с  $\text{Co}^{2+}$ , точки – эксперимент, сплошная кривая – результат расчета.



**Рис. 9.** Рассчитанные спектры поглощения комплексов спиропирана **1** с  $\text{Co}^{+2}$  различного состава

## Случай образования моно-комплекса

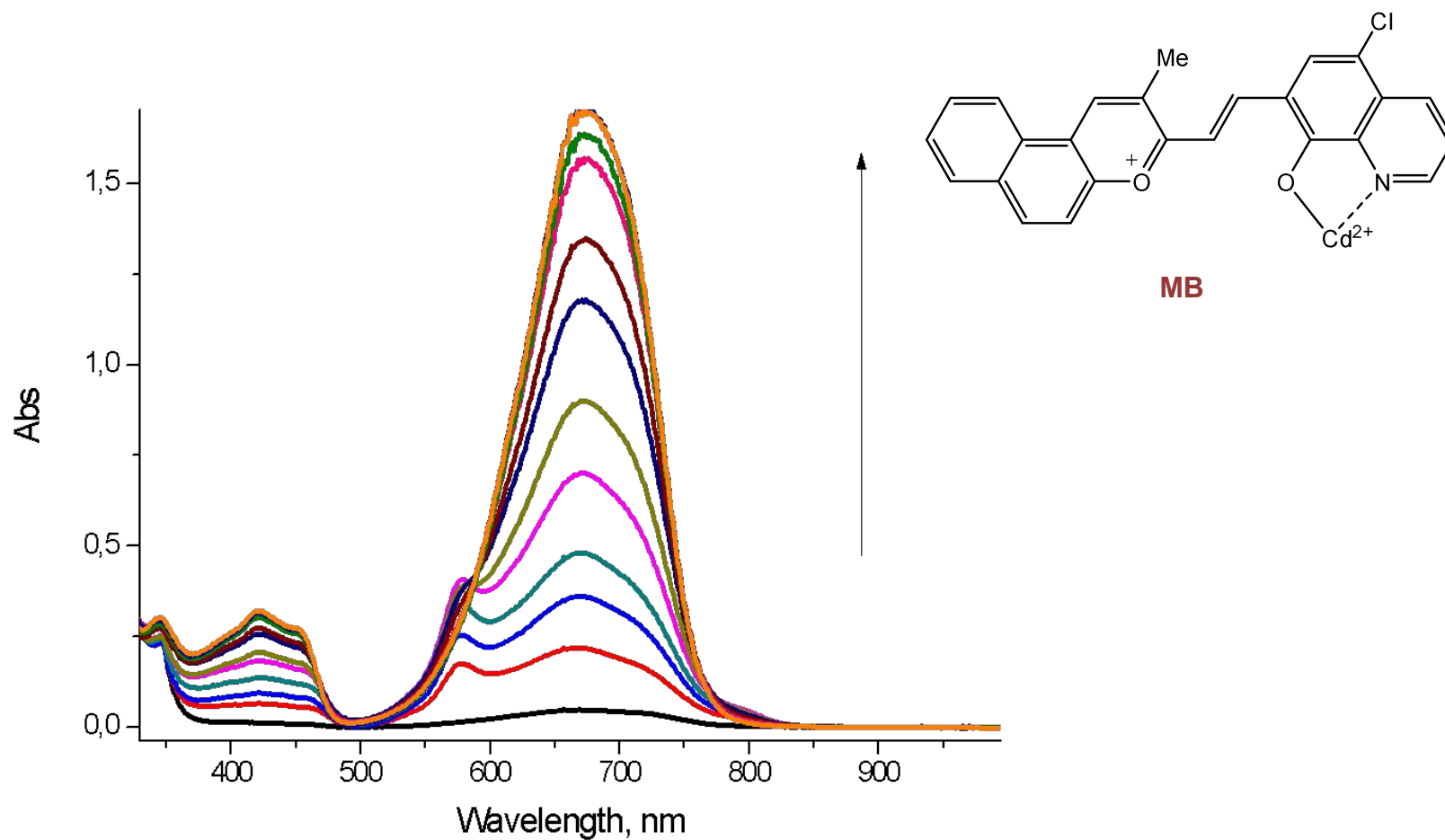
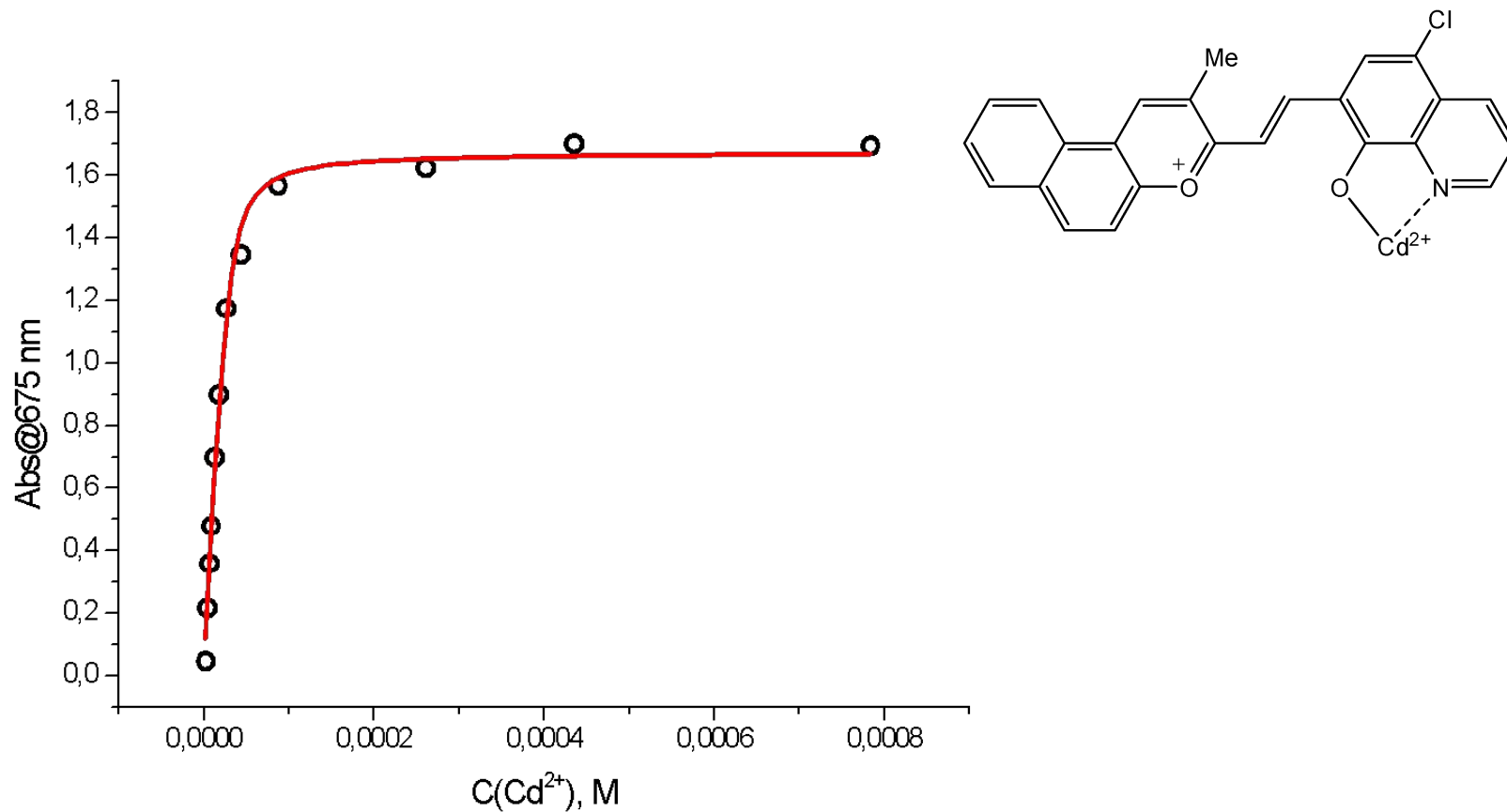


Рис. 10. Спектры поглощения спиробипирана **2** в ацетоне при добавлении различных количеств соли Cd<sup>2+</sup>.



**Рис. 11. Зависимость оптической плотности в максимуме длинноволнового поглощения комплекса спиробипирана **2** с Cd<sup>2+</sup>, точки – эксперимент, сплошная кривая – результат расчета.**



## Случай моно- и бискомплексов

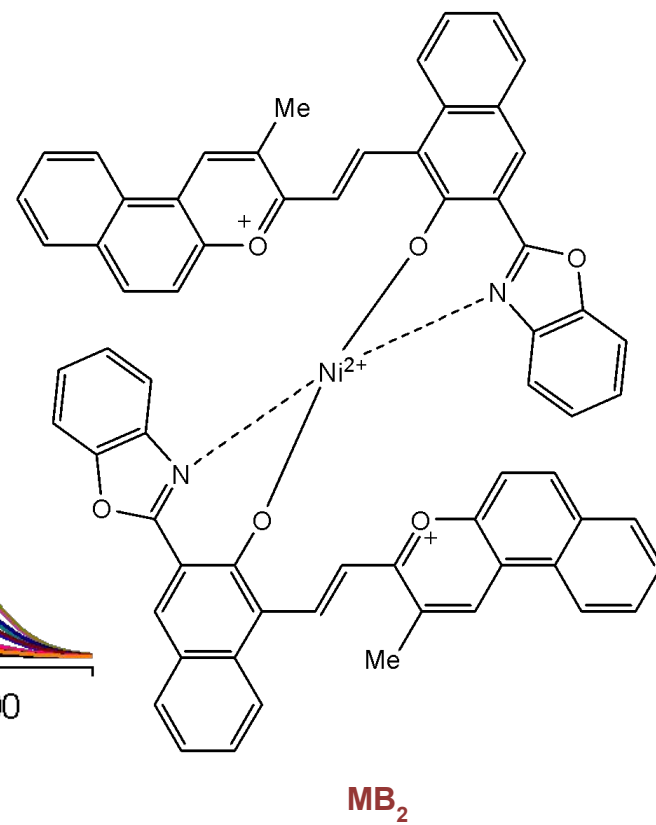
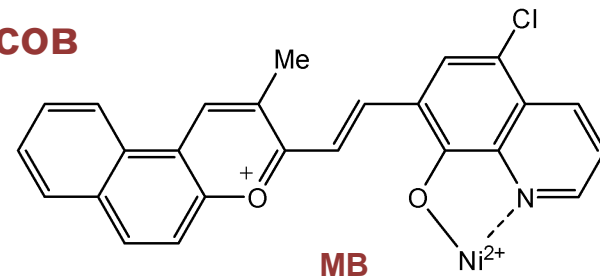
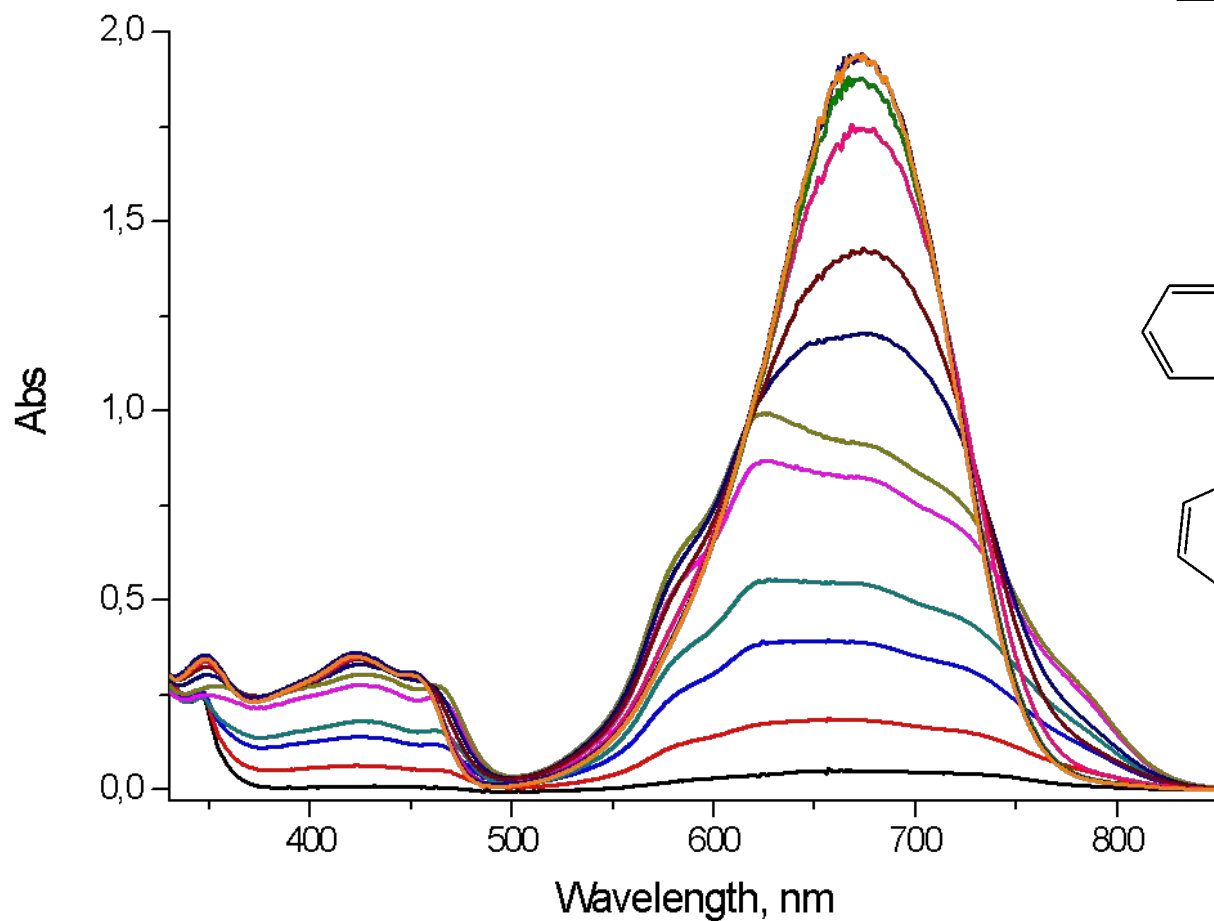
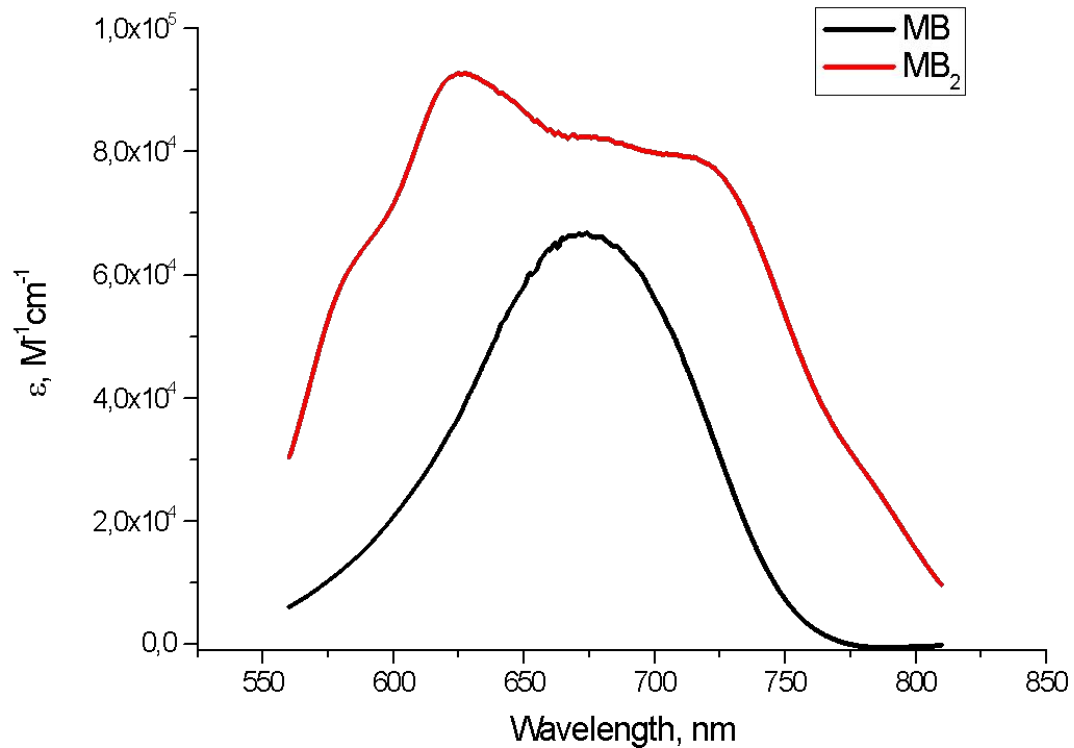
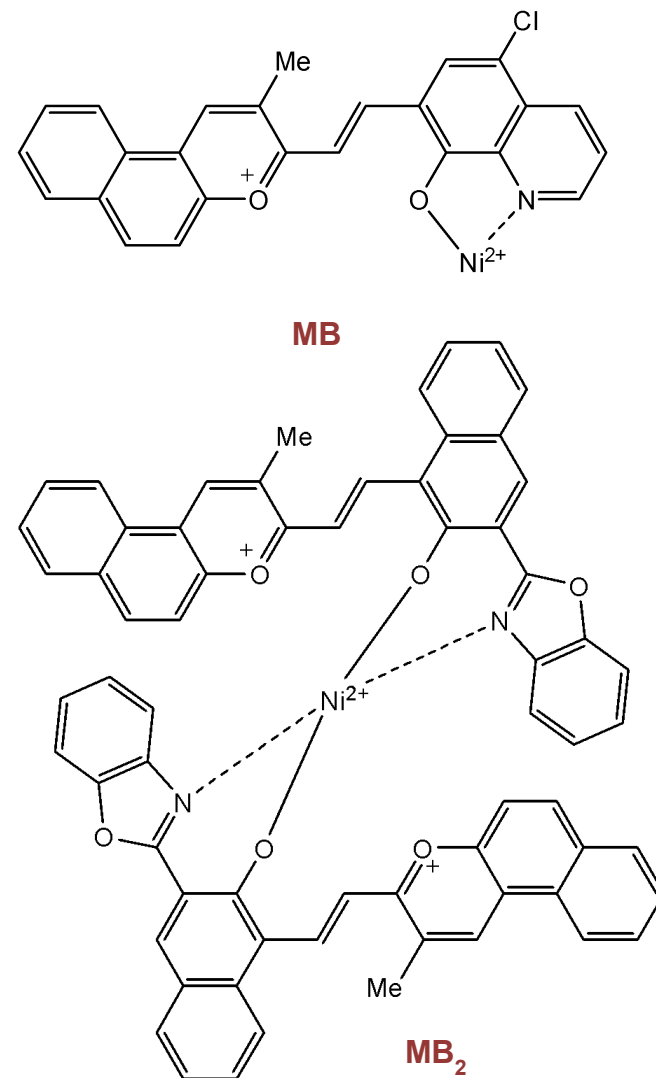


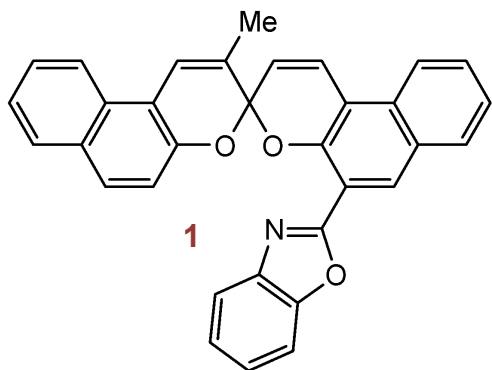
Рис. 12. Спектры поглощения раствора спиропирана **2** в ацетоне в присутствии Ni<sup>2+</sup>.



**Рис. 13. Рассчитанные спектры поглощения комплексов спиропирана **2** с Ni<sup>2+</sup> различного состава**

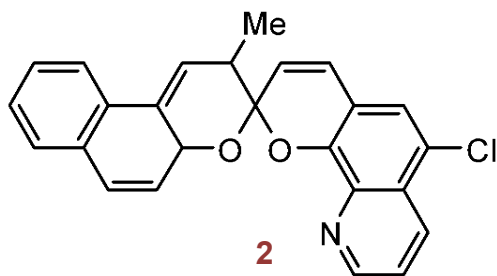


## Характеристики комплексов СПШ 1 в ацетоне.



Ion	MB			MB <sub>2</sub>		
	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	logK <sub>1</sub>	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	logK <sub>2</sub>
Cd	698	91300	2.59	-	-	-
Co	700	79000	5.87	723	105000	6.8
Cu	656	58000	7.88	648	115700	6.67
Ni	689	78800	5.87	712	105500	6.8

## Характеристики комплексов СПШ 2 в ацетоне.



Ion	MB			MB <sub>2</sub>		
	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	logK <sub>1</sub>	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	logK <sub>2</sub>
Cd	675	59400	5.50	-	-	-
Co	673	65800	6.35	630	89000	5.34
Ni	680	92400	6.01	631	68900	5.52
Zn	662	68900	5.18	577	89700	5.16

***Хочу выразить благодарность коллегам, которые принимали участие в исследовании :***

**А.В. Метелице<sup>а</sup>, Н.А. Волошину<sup>а</sup>, А.В. Чернышеву<sup>а</sup>, И.А. Ростовцевой<sup>а</sup>, И.О. Тупаевой<sup>а</sup>, М.С. Галкиной<sup>а</sup>, К.Е. Шепеленко<sup>б</sup>,  
О.П. Демидову<sup>с</sup>**

*<sup>а</sup>НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, РФ.*

*<sup>б</sup>НИИ нанотехнологии и новых материалов Южно-РГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, РФ.*

*<sup>с</sup>Северо-кавказский федеральный университет, Ставрополь, РФ.*

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70082.**