

Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-0128-07**Chiroptické binaftylové prepínače (BINSWITCH)**Zodpovedný riešiteľ **doc. RNDr. Martin Putala, PhD.**

Príjemca

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

1. Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave
2. Chemický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave
3. v spolupráci Ústav polymérov SAV
4. v spolupráci Chemický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach
5. -

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

1. Institute of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Regensburg, Nemecko
2. -
3. -

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

1. -
2. -
3. -

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. A. Kicková, J. Donovalová, P. Kasák, M. Putala: New. J. Chem. 2010, 34, 1099–1115. "Chiroptical binaphthopyrane switch: amplified CD response in polystyrene film."
2. L. Floreková, R. Flašík, H. Stankovičová, A. Gáplovský: Synth. Commun. 2011, 41, 1514-1519. „Efficient Synthesis of 3-Methyl-2-oxo-2H-chromene - Classic Versus Microwave Conditions“
3. P. Hrdlovič, J. Donovalová, H. Stankovičová, A. Gáplovský: Molecules 2010, 15, 8915-8932. „Influence of Polarity of Solvents on the Spectral Properties of Bichromophoric Coumarins“
4. R. Flašík, H. Stankovičová, A. Gáplovský, J. Donovalová: Molecules 2009, 14, 4838-4848.

5. Ďalšie 4 rukopisy sú pripravované do tlače

Uplatnenie výsledkov projektu

Projekt priniesol nové poznatky v oblasti organickej syntézy funkčných organických zlúčenín a o fotofyzikálnych a fotochemických vlastnostiach pripravených prepínačov. Jeden z pripravených prepínačov preukázal možnosť využitia takýchto zlúčenín v pamäťových médiách, s vysokou citlivosťou odozvy prepínania na chiroptických charakteristikách. Projekt obohatil vzdelávanie v magisterskom a doktorandskom stupni, zavedenie používania CD spektrometrie na riešiteľskom pracovisku.

CHARAKTERISTIKA VÝSLEDKOV

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Pomocou molekulového modelovania boli navrhnuté potenciálne binaftylové prepínače premostené fotochrómnou jednotkou (chroménovou, diaryldiazénovou a diaryleténovou), s prepokladom výraznej odozvy fotochemického prepínania v CD spektrách. Pripravených bolo päť takýchto prepínačov a tieto budú predmetom ďalšej charakterizácie. Pri ich náročnej syntéze sa ukázalo kľúčovým najmä výber vhodnej reakcie pre vytváranie makrocyclu, optimálne s templátovým efektom.

Prepínače imínového typu s naviazaným chroménovým chromofórom preukázali zaujímavé fluorescenčné vlastnosti, výrazne zosilnené ukotvením v polymérnom filme. Pri fotochemickej izomerizácii okolo C=N väzby v roztoku podliehali degradácii, ukotvenie v polymérnom filme stabilizovalo takéto deriváty ako fotochemicky neaktívne. Pri príprave týchto prepínačov boli zoptimalizované syntézy chroménových aldehydov a získané cenné poznatky o fotofyzikálnych a fotochemických charakteristikách modelových zlúčenín.

Obzvlášť úspešným sa ukázal binaftylový prepínač s prikondenzovanými pyránovými kruhmi, pripravený 6-stupňovou syntézou z BINOLu. Tento podlieha fotochemickému otváraniu jedného pyránového kruhu, vratnému termicky s aktivačnou bariérou 75 kJ/mol. Pri prepínaní v roztoku bola pozorovaná únava tohoto prepínača, kým jeho prepínanie v polymérnom filme sa ukázalo plne vratné v rozsahu testovaných 10 cyklov. V polystyrénovom filme bol pozorovaný až 6-násobný rozdiel intenzity CD signálu medzi zatvorenou a otvorenou formou, výrazne zosilnený π - π interakciou s filmom. Podľa našich vedomostí ide o binaftylový prepínač s doteraz najväčšou absolútnou aj relatívnou zmenou intenzity CD signálu.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

Binaphthyl switches bridged by photochromic unit (chromene, diaryldiazene or diarylethene) with potential remarkable response in CD spectra were designed by means of molecular modeling. Five switches of such type were prepared and are to be characterized. Their demanding synthesis required choice of suitable reaction for macrocyclization as a key step, favorably including template effect.

Imine switches with attached chromene chromophore exhibited interesting fluorescent properties, remarkably amplified when anchored in polymer film. Photochemical isomerization around C=N bond in solution was accompanied by degradation, while immobilization in polymer film stabilized these derivatives to be photochemically inactive. During the preparation of these switches, methods for the synthesis of chromene aldehydes were optimized and valuable knowledge on the photophysical and photochemical properties of model compounds was gained.

Particularly successful switch was found to be binaphthyl one with co-condensed pyran rings. It was prepared in six steps starting from BINOL. This switch undergoes photochemical opening of one pyran ring only, reversible termally with activation barrier of 75 kJ/mol. Fatigue of this switch was observed during switching in solution, while switching in polymer film was

found to be completely reversible within tested 10 cycles. As far as 6-fold change in CD signal intensity between closed and open forms in polystyrene film was observed, remarkably amplified by π - π interaction to the film. To our best knowledge, this binaphthyl switch exhibits so far the strongest absolute and relative change of CD signal intensity.

Svojím podpisom potvrdzujem, že údaje uvedené v záverečnej karte sú pravdivé a úplné a súhlasím s ich zverejnením.

Zodpovedný riešiteľ

doc. RNDr. Martin Putala, PhD.

V Bratislave 27.07.2011

Štatutárny zástupca príjemcu

doc. RNDr. Milan Trizna, PhD.

V Bratislave 27.07.2011

.....
podpis zodpovedného riešiteľa

.....
podpis štatutárneho zástupcu príjemcu