

Новые спиropираны для создания элементов молекулярной электроники и фотоники

А.Д. Пугачев¹, И.В. Ожогин¹, М.Б. Лукьянова¹, Б.С. Лукьянов¹, А.С. Козленко¹,
И.А. Ростовцева¹, Н.И. Макарова¹, А.В. Метелица¹, В.В. Ткачев²

¹НИИ Физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону,
artem_d_pugachev@mail.ru; lab811@ipoc.sfedu.ru

²Институт проблем химической физики Российской Академии наук,
г. Черноголовка Московской обл.

Аннотация—В работе описывается получение новых фотохромных соединений – перспективных молекулярных переключателей для создания элементов молекулярной электроники и фотоники, а также устройств памяти. Путем изучения структурных особенностей и спектрально-кинетических характеристик подтверждается их эффективность в качестве материала для этой сферы применения.

Ключевые слова— молекулярная электроника, молекулярные переключатели, спиropираны.

I. ВВЕДЕНИЕ

Органические фотохромные молекулы входят в состав огромного числа гибридных структур, материалов и устройств, работающих на наноразмерных масштабах под дистанционным контролем с помощью светового излучения [1–4]. Среди широкого спектра органических фотохромных соединений спиropираны представляют собой один из наиболее интересных и интенсивно изучаемых классов из-за их высокой светочувствительности, структурной изменчивости и относительно легкой возможности модификации структуры [5–8]. Фотохромные свойства спиropиранов обусловлены фотохимическим расщеплением связи $C_{\text{спиро}}-O$ под воздействием ультрафиолетового излучения, что приводит к образованию ярко окрашенной формы мероцианина (МЦ). Помимо различий в спектрах поглощения, спиropираны (СП) и мероцианиновые формы спиropиранов отличаются друг от друга многими физико-химическими характеристиками, такими как дипольный момент, сродство к ионам металлов, флуоресценция и т. д., что делает эти соединения эффективными молекулярными переключателями. Такие переключатели находят применение в различных областях науки и техники [9–12], однако особый интерес они представляют при создании элементов для молекулярной электроники и фотоники [7,8,13–20].

В настоящее время вопрос создания альтернативного компьютера становится все более актуальным. Это связано с тем, что современная вычислительная техника базируется на кремниевых транзисторах. Для создания более мощных вычислительных систем требуется

разместить как можно больше транзисторов и других элементов на наименьшей площади.

Ввиду того, что уменьшение размеров кремниевых транзисторов уже почти невозможно из-за недопустимого соотношения сигнал/шум при размерах меньше 10 нм, можно предположить, что кремниевая вычислительная техника близка к максимуму своих возможностей. Для продолжения совершенствования вычислительной техники и увеличения ее мощности активно рассматривается возможность создания альтернативных компьютеров, например, молекулярного [21] и квантового. В работе молекулярного компьютера предполагается использовать отдельные молекулы в качестве вычислительных элементов, способных передавать цифровой сигнал (0 или 1). Такую роль способны выполнять фотохромные соединения, изменяющие спектр поглощения под действием электромагнитного излучения вследствие структурной трансформации.

Фотохромные трансформации спиropиранов в кристаллическом состоянии и в полимерных материалах представляют большой интерес, так как они применяются для создания материалов, использующихся для записи и хранения информации [22].

Ранее нами была показана эффективность использования катионных спиropиранов для создания светочувствительных компонент элементов энергонезависимой оптической памяти, основанной на OFET полевых транзисторах, позволяющих утилизировать как перезаписываемую, так и постоянную память [23]. Перспективные органические фотомагнетики получены на основе молекулярных систем, где в качестве фотохромной компоненты используется положительно заряженный спиropиран (SP^+), а роль магнитной составляющей выполняет магнитно-активный анион [24].

Устройства записи и считывания информации функционируют в диапазоне длин волн 650 – 1000 нм. Однако немногие спиropираны характеризуются отличным от нуля поглощением в этой области, что также препятствует их активному использованию в данной области. При введении катионного заместителя можно ожидать также батохромного сдвига максимумов

поглощения для открытой (МЦ) и закрытой (СП) форм в связи с увеличением цепи сопряжения. Для мероцианиновых изомеров таких катионных спиропиранов справедливо ожидать поглощения в длинноволновой области (более 650 нм) ввиду структурного сходства с цианиновыми красителями.

Таким образом, цель данной работы состояла в разработке новых перспективных солевых спиропиранов с заместителями в 2Н-хроменом фрагменте, перспективных для создания элементов молекулярной электроники и фотоники, а также устройств записи и хранения информации.

II. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтетическая часть работы заключалась в получении индолиновых спиропиранов, содержащих сопряженный катионный фрагмент винил-3Н-индолия в положении 8' и атомы галогена (F, Cl или Br) в положении 6' 2Н-хроменого фрагмента молекулы. Новые катионные спиропираны **1a-c** были синтезированы простым *one-pot* методом, заключающимся в реакции конденсации двойного молярного эквивалента 1,2,3,3-тетраметил-3Н-индолия перхлората **2** и соответствующих ароматических диальдегидов **3a-c** в присутствии одного молярного эквивалента триэтиламина (схема 1). Этот метод позволил нам получить целевые соединения в виде ярко окрашенных твердых веществ с умеренным выходом (37 – 56 %) после перекристаллизации или колоночной хроматографии.

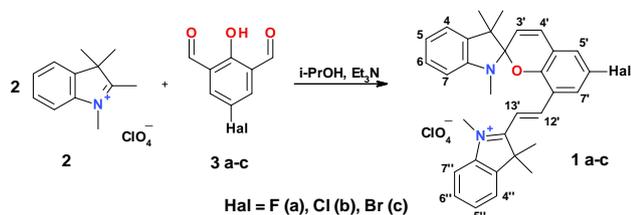


Схема 1. Синтез спиропиранов **1a-c**

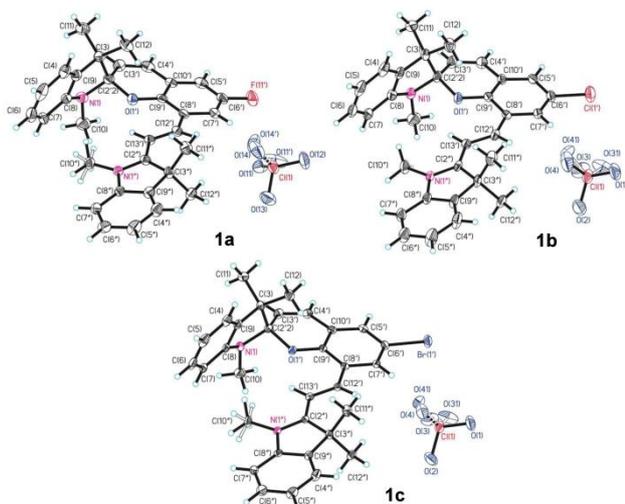


Рис. 1. ORTEP-диаграммы соединений **1a-c**, полученные методом РСА

Строение полученных соединений было доказано методами ИК и ЯМР спектроскопии. Описание спектров приводится в экспериментальной части.

Структура монокристаллов спиропиранов **1a-c**, полученных путем медленного испарения растворителя из их растворов, исследована методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Диаграммы ORTEP, иллюстрирующие их молекулярную структуру, показаны на рис. 1.

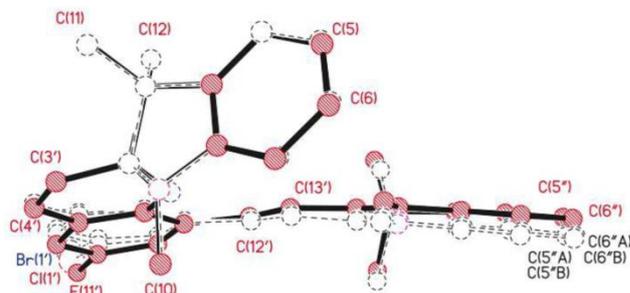


Рис. 2. Наложение молекулярных структур соединений **1a-c**

Таблица 1

Некоторые длины l [Å] и углы ω [град] связей, для **1a-c**

Связь	l (1a), Å	l (1b), Å	l (1c), Å
O(1')–C(9')	1.345	1.353	1.364
O(1')–C(2'2)	1.480	1.478	1.490
N(1)–C(8)	1.417	1.420	1.409
N(1)–C(2'2)	1.438	1.438	1.449
N(1)–C(10)	1.437	1.452	1.453
C(2'2)–C(3')	1.492	1.497	1.483
C(3')–C(4')	1.321	1.325	1.329
C(6')–Hal	1.361	1.736	1.893
C(8')–C(12')	1.451	1.456	1.451
C(12')–C(13')	1.356	1.356	1.347
C(2'')–C(3'')	1.500	1.525	1.526
C(2'')–C(13')	1.429	1.425	1.426
C(2'')–N(1'')	1.323	1.332	1.319
C(8'')–N(1'')	1.412	1.427	1.418
Угол	ω (1a)	ω (1b)	ω (1c)
C(9')–O(1')–C(2'2)	123.19	122.97	122.04
C(8)–N(1)–C(2'2)	107.70	106.98	107.40
C(3')–C(2'2)–O(1')	110.80	111.04	111.16
C(2'2)–C(3)–C(9)	101.12	100.84	101.06
C(5')–C(6')–C(7')	122.60	120.02	121.34
C(5')–C(6')–Hal	119.53	119.32	119.22
C(8')–C(12')–C(13')	127.95	128.46	128.33
C(2'')–C(13')–C(12')	124.06	123.29	124.22
C(13')–C(2'')–N(1'')	121.32	120.64	121.45
C(3'')–C(2'')–N(1'')	109.69	109.60	109.54
C(2'')–N(1'')–C(8'')	111.97	111.35	112.21

На рис. 2 показано изображение молекул **1a-c**, полученное наложением по индоловному гетероциклу. При почти полном совпадении соединений **1b** и **1c** положение катионного фрагмента соединения **1a** совершенно иное. Расстояние между фенильными кольцами составляет 0,77 Å. Характер взаимной ориентации катионного фрагмента показан на рис. 2 (сплошные линии - максимальная разница в положениях атомов не превышает 0,1 Å). Длины и углы некоторых связей для исследуемых молекул приведены в табл. 1.

Спектрально-кинетические исследования спиропиранов **1a-c** проводились в ацетонитрильных растворах. Все спиропираны проявляли фотохромные свойства при комнатной температуре, схема фотоизомеризации приводится ниже (Схема 2). Спектральные, кинетические и фотолуминесцентные параметры соединений приведены в таблице 2, изменения спектра поглощения при облучении УФ для **1a-c** показаны на рис. 3–5 соответственно.

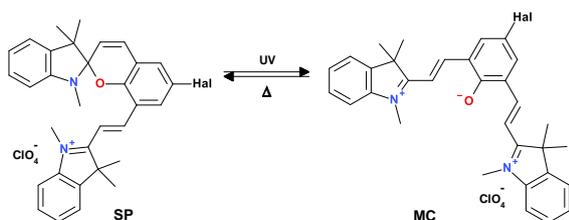


Схема 2. Фотоизомеризация солевых спиропиранов **1a-c**

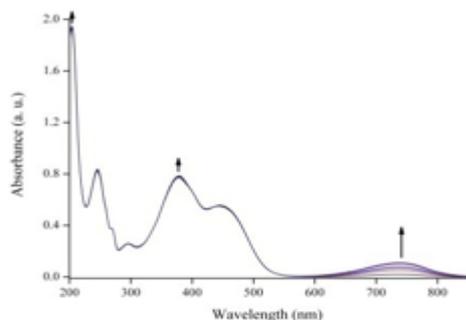


Рис. 3. Изменения спектров поглощения **1a** при УФ-облучении ($\lambda_{\text{обл}} = 365$ нм, $dt = 10$ с) в ацетонитриле, $C = 3.9 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 293$ К.

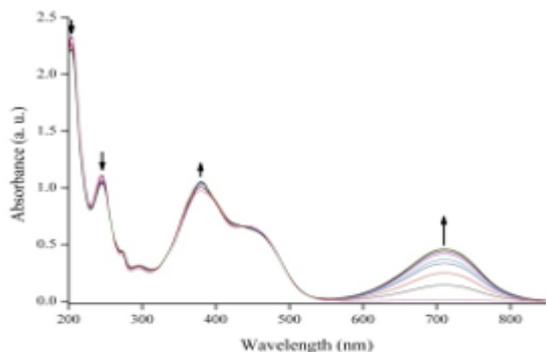


Рис. 4. Изменения спектров поглощения **1b** при УФ-облучении ($\lambda_{\text{обл}} = 365$ нм, $dt = 10$ с) в ацетонитриле, $C = 3.9 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 293$ К.

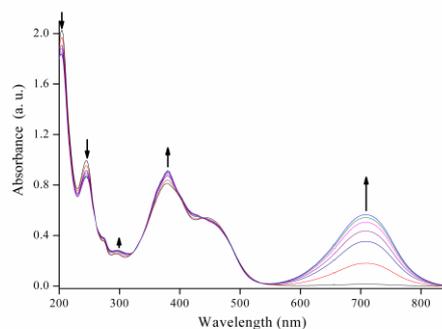


Рис. 5. Изменения спектров поглощения **1c** при УФ-облучении ($\lambda_{\text{обл}} = 365$ нм, $dt = 10$ с) в ацетонитриле, $C = 3.9 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 293$ К.

Таблица 2

Спектральные, кинетические и фотолуминесцентные (ФЛ) свойства соединений **1a-c** в ацетонитриле при комнатной температуре.

№	Форма	Поглощение		ФЛ		$\tau_{\text{мц}}$, с
		$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\Phi_{\text{фл}}$		
1a	СП	445* (1.47), 379 (2.01), 296 (0.66), 270* (0.96), 246 (2.12), 204 (4.96)	-	-	-	-
	МЦ	738	791	0.012	27.8	
1b	СП	446 (1.96), 380 (2.90), 295 (0.87), 272* (1.22), 245 (3.32), 205 (6.95)	-	-	-	-
	МЦ	709	771	0.023	189.5	
1c	СП	444* (1.55), 379 (2.33), 296 (0.73), 276* (0.98), 245 (2.84), 205 (5.79)	-	-	-	-
	МЦ	708	768	0.020	238.7	

*—плечо

В стандартных условиях соединения **1a-c** в ацетонитрильных растворах существуют в закрытой спироциклической форме (SP, схема 2). Все полученные спиропираны, содержащие катионные фрагменты, отличаются от большинства известных нейтральных спиробензо- и спиронафтопиранов наличием сильных полос поглощения в видимой области для СП-изомеров с максимумами в диапазоне 379 – 380 и 444 – 446 нм, обусловленными наличием катионного фрагмента винил-3*H*-индолия, который значительно увеличивает длину цепи сопряжения в 2*H*-хромоновой части молекулы. Благодаря этому кристаллы полученных фотохромных солей, а также их растворы в органических растворителях имеют глубокую окраску.

Следует отметить, что открытые МЦ изомеры изученных спиропиранов имеют довольно сходную структуру с цианиновыми красителями, которые широко используются в качестве поглощающих и излучающих в

ближней ИК области флуоресцентных зондов для биовизуализации. Это структурное сходство позволило нам ожидать, что МЦ формы целевых соединений будут поглощать и излучать в одном и том же диапазоне длин волн (предположительно в ближней ИК области) с цианиновыми красителями (в частности Су-7), и эти ожидания оправдались. После облучения растворов спиропирана ультрафиолетовым светом появились новые широкие полосы поглощения с максимумами в диапазоне 708 – 738 нм в результате фотоиндуцированного раскрытия пиранового цикла с образованием МЦ изомеров. Следует отметить, что максимум поглощения открытой формы соединения **1a**, содержащей заместитель фтора, представляется наиболее «сдвинутым» в красную область ($\lambda = 738$ нм) среди всех известных фотохромных спиропиранов и имеет батохромный сдвиг 38 нм по сравнению со спиропираном ряда бензоселеназола, описанного ранее [25]. Замена фтора на другие галогены (Cl и Br) привела к гипсохромному сдвигу максимума поглощения на 29 и 30 нм соответственно.

Флуоресцентные исследования целевых соединений **1a-c** показали, что в отличие от закрытых СП форм фотоиндуцированные МЦ изомеры обладают фотолуминесцентными свойствами в ближней ИК-области: максимумы излучения были обнаружены в диапазоне 768 – 791 нм (рис.6, Таблица 2). Квантовые выходы флуоресценции варьируются в диапазоне 0.012–0.023, что сопоставимо с коммерчески доступными красителями Су7, которые обеспечивают квантовые выходы 0.033–0.044 [26]. Влияние структуры спиропиранов на их флуоресцентные спектры такое же, как и на спектры поглощения - положение максимума излучения открытой формы сдвигается в красную область на 20 – 23 нм от фторного производного **1a** до хлорного **1b** и бромного **1c**. В то же время эффективность флуоресценции открытой МЦ формы спиропирана **1a** почти вдвое меньше, чем у остальных соединений.

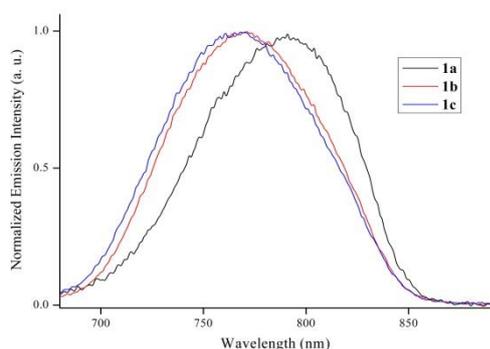


Рис. 6. Нормированная эмиссия ($\lambda_{\text{возб}} = 665$ нм) МЦ-изомеров **1a-c** в ацетонитриле, $T = 293$ К.

После прекращения облучения происходит обратная термическая реакция рециклизации МЦ изомера в исходную СП форму, поэтому оптическая плотность в ближней ИК-области начинает снижаться. Моноэкспоненциальный характер кинетики термического обесцвечивания показан на рис. 7. Время жизни $\tau_{\text{МЦ}}$ ярко

окрашенных МЦ изомеров лежит в диапазоне 27.8 – 238.7 с при 293 К, увеличиваясь в 8.6 раз при переходе от спиропирана **1a** к **1c**. Следует также отметить, что введение слегка электрооакцепторных галогеновых заместителей положительно сказалось на фотохромных свойствах спиропиранов, увеличив относительную стабильность их открытых форм. Таким образом, время жизни МЦ формы синтезированного солевого спиропирана значительно превосходит подавляющее большинство соединений этого класса органических фотохромов.

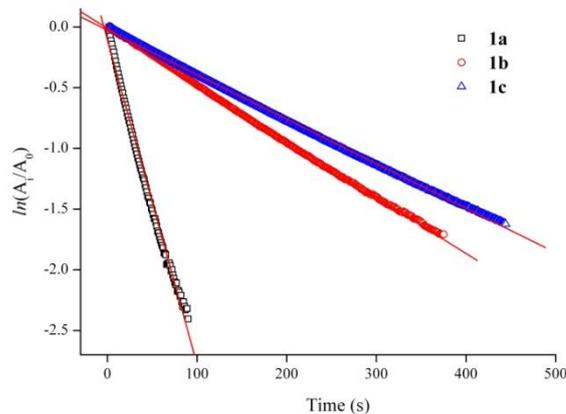


Рис. 7. Логарифмический график изменения относительного поглощения при максимальных длинах волн поглощения мероцианиновой формы соединений **1a-c** в зависимости от времени тепловой релаксации в растворе ацетонитрила, $T = 293$ К.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты были приобретены у «AlfaAesar» и «Merck» и использовались в том виде, в котором они были получены. Использованные органические растворители были очищены и высушены в соответствии со стандартными методами.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE-600 (600 МГц) в растворах ДМСО- d_6 . Положение сигналов исследуемых веществ определялось по δ -шкале и проведено относительно сигналов остаточных протонов дейтерорастворителя ДМСО- d_6 (2.49 м.д.).

ИК спектры соединений регистрировали на ИК спектрометре Varian Excalibur 3100 FT-IR с использованием метода частичного внутреннего отражения.

Электронные спектры поглощения и кинетические кривые исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре Agilent – 8453, оборудованном термостатирующей ячейкой. Облучение растворов фильтрованным светом ртутной лампы высокого давления проводили на оборудовании Newport 66902. Фотолуминесцентные спектры измеряли на флуоресцентном спектрофотометре Varian Cary Eclipse. Ацетонитрил спектрального класса («Aldrich») использовали для приготовления растворов. Квантовые выходы

флуоресценции определяли относительно метиленового синего в воде в качестве стандарта ($\phi = 0,02 \pm 0,005$).

Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на спектрометре Bruker Maxis (электрораспылительная ионизация, в растворе ацетонитрила, с использованием $\text{HCO}_2\text{Na}-\text{HCO}_2\text{H}$ для калибровки).

Элементный анализ проводился классическим методом [27].

Температуры плавления определяли на приборе Фишера-Джонса (Fisher Scientific).

Кристаллы, пригодные для монокристаллического рентгеноструктурного анализа, выращивали медленным испарением раствора соединений **1a-c** в смеси ацетонитрила и этилового спирта с объемным соотношением 1: 1. Параметры кристаллической элементарной ячейки и трехмерного набора интенсивностей были получены на дифрактометре Agilent Xcalibur Eos (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, метод ω -сканирования). Эмпирический учет поглощения проводился по методике Multiscan. Структура была расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов F^2 с использованием матрицы SHELXTL в анизотропном приближении для неводородных атомов. Все расчеты выполнены с использованием программного комплекса SHELXTL

1,3,3-триметил-6'-фтор-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-3H-индолий-2''-ил)винил]спиро[индолино-2,2'-2H-хромен]перхлорат 1a. 1.094 г (0.004 моль) 1,2,3,3-тетраметил-3H-индолия перхлората **2** внесли в кипящий раствор 0.336 г (0.002 моль) альдегида **3a** в 20 мл изопропилового спирта. Затем добавили по каплям 0.28 мл триэтиламина. Смесь кипятили 3 часа. Растворитель выпаривали и остаток оставляли на ночь при комнатной температуре для образования осадка. Осадок отфильтровывали. Очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - хлороформ). Перекристаллизовали из ацетонитрила. Выход 56.2 %. $T_{\text{пл}} 248 - 249^\circ\text{C}$.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (C=C); 1307, 1295 ($C_{\text{аром}}-\text{N}$); 1097 (ClO_4^-); 1022 (C-F); 929 ($C_{\text{спиро}}-\text{O}$).

ЯМР¹H (ДМСО- d_6) δ , м.д. (J , Гц): 7.98–7.95 (м, 2H, H-12', H-7'), 7.83 (дд, $J = 6.6, 2.1$ Гц, 1H, H-7''), 7.72 (дд, $J = 6.1, 2.5$ Гц, 1H, H-4''), 7.62 – 7.56 (м, 2H, H-5'', H-6''), 7.52 (д, $J = 16.6$ Гц, 1H, H-13'), 7.45 (дд, $J = 8.3, 3.0$ Гц, 1H, H-5'), 7.25 – 7.18 (м, 2H, H-6, H-4), 7.16 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H, H-4'), 6.92 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H, H-5), 6.68 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H, H-7), 6.10 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.75 (с, 3H, N⁺-CH₃), 2.68 (с, 3H, N-CH₃), 1.30 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.27 (с, 6H, C(3)-CH₃+C(3'')-CH₃), 1.18 (с, 3H, C(3)-CH₃).

ЯМР¹³C (ДМСО- d_6) δ , м.д.: 181.55 (C-2''), 156.63, 155.06, 150.79, 147.37, 144.78, 144.76, 143.27, 141.58, 135.99, 129.47, 128.95, 128.71, 127.79, 122.64, 121.58, 121.32, 121.29, 121.23, 120.87, 120.81, 119.81, 118.66, 118.49, 115.20, 114.96, 114.80, 114.11, 107.41 (C-7), 106.31 (C-2'), 51.62 (C-3'), 51.61 (C-3), 33.99 (C-10''),

28.77 (C-10), 25.44 (C-12''), 25.32 (C-11''), 25.12 (C-12), 19.66 (C-11).

Масс-спектр. Найдено: $[\text{M}]^+$ 479.2483; по молекулярной формуле $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{FN}_2\text{O}$ вычислено $[\text{M}]^+$ 479.2493.

Найдено, %: C 66.25; H 5.61; Cl 5.95; F 3.18; N 4.79. $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{FCIN}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 66.38; H 5.53; Cl 6.14; F 3.28; N 4.84.

1,3,3-триметил-6'-хлор-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-3H-индолий-2''-ил)винил]спиро[индолино-2,2'-2H-хромен]перхлорат 1b. 1.094 г (0.004 моль) 1,2,3,3-тетраметил-3H-индолия перхлората **2** внесли в кипящий раствор 0.369 г (0.002 моль) альдегида **3b** в 20 мл изопропилового спирта. Затем добавили по каплям 0.28 мл триэтиламина. Смесь кипятили 6 часов. Растворитель выпаривали и остаток оставляли на ночь при комнатной температуре для образования осадка. Осадок отфильтровывали. Очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - хлороформ). Перекристаллизовали из ацетонитрила. Выход 37.4 %. $T_{\text{пл}} 250 - 251^\circ\text{C}$.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1607 (C=C); 1303 ($C_{\text{аром}}-\text{N}$); 1092 (ClO_4^-); 930 ($C_{\text{спиро}}-\text{O}$); 760 (C-Cl).

ЯМР¹H (ДМСО- d_6) δ , м.д. ($J = 2.5$ Гц, 1H, H-7'), 7.95 (д, $J = 16.5$ Гц, 1H, H-12'), 7.85 – 7.82 (м, 1H, H-7''), 7.74 – 7.71 (м, 1H, H-4''), 7.61 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H, H-5'), 7.60 – 7.55 (м, 2H, H-5'', H-6''), 7.52 (д, $J = 16.6$ Гц, 1H, H-13'), 7.23 – 7.19 (м, 2H, H-6, H-4), 7.16 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H, H-4'), 6.93 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H, H-5), 6.68 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H, H-7), 6.09 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.70 (с, 3H, N⁺-CH₃), 2.69 (с, 3H, N-CH₃), 1.33 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.30 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.26 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.17 (с, 3H, C(3)-CH₃).

ЯМР¹³C (ДМСО- d_6) δ , м.д.: 182.14 (C-2''), 153.55 (C-8'), 147.81 (C-9), 145.24 (C-12'), 143.82 (C-9''), 142.07 (C-8''), 136.40 (C-8), 131.44 (C-5'), 129.99 (C-6''), 129.63 (C-5'), 129.45 (C-7'), 129.00 (C-4'), 128.35 (C-6), 125.25 (C-6'), 123.15 (C-4''), 122.16 (C-10'), 122.10 (C-9'), 121.98 (C-4), 121.65 (C-3'), 120.39 (C-5), 115.72 (C-7'), 114.78 (C-13'), 107.95 (C-7), 107.30 (C-2'), 52.21 (C-3''), 52.16 (C-3), 34.45 (C-10''), 29.24 (C-10), 25.89 (C-12''), 25.78 (C-11''), 25.69 (C-12), 20.13 (C-11).

Масс-спектр. Найдено: $[\text{M}]^+$ 495.2187; по молекулярной формуле $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{O}$ вычислено $[\text{M}]^+$ 495.2198.

Найдено, %: C 66.43; H 5.64; Cl 11.79; N 4.64. $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 64.54; H 5.38; Cl 11.93; N 4.70.

1,3,3-триметил-6'-бром-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-3H-индолий-2''-ил)винил]спиро[индолино-2,2'-2H-хромен]перхлорат 1c. 1.094 г (0.004 моль) 1,2,3,3-тетраметил-3H-индолия перхлората **2** внесли в кипящий раствор 0.458 г (0.002 моль) альдегида **3c** в 20 мл изопропилового спирта. Затем добавили по каплям 0.28 мл триэтиламина. Смесь кипятили 6 часов. Растворитель выпаривали и остаток оставляли на ночь при комнатной температуре для образования осадка. Осадок отфильтровывали. Очищали с помощью

колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - хлороформ). Перекристаллизовали из ацетонитрила. Выход 52.8 %. $T_{пл}$ 258 – 259 °С.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1607 (C=C); 1304 ($C_{аром}$ -N); 1087 (ClO_4^-); 930 ($C_{спиро}$ -O); 668 (C-Br).

ЯМР¹H (DMCO-d₆) δ , м.д. (J , Гц): 8.30 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H, H-7'), 7.94 (д, $J = 16.6$ Гц, 1H, H-12'), 7.84 – 7.82 (м, 1H, H-7''), 7.74 – 7.72 (м, 2H, H-4', H-5'), 7.62 – 7.55 (м, 2H, H-5'', H-6''), 7.51 (д, $J = 16.6$ Гц, 1H, H-13'), 7.25 – 7.19 (м, 2H, H-4, H-6), 7.16 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H, H-4'), 6.93 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H, H-5), 6.69 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H, H-7), 6.08 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.68 (с, 3H, N⁺-CH₃), 2.69 (с, 3H, N-CH₃), 1.33 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.30 (с, 3H, C(3')-CH₃), 1.26 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.17 (с, 3H, C(3)-CH₃).

ЯМР¹³C (DMCO-d₆) δ , м.д.: 181.63 (C-2''), 153.46 (C-8'), 147.28 (C-9), 144.73 (C-12'), 143.30 (C-9'), 141.54 (C-8''), 135.86 (C-8), 133.68 (C-5'), 132.11 (C-7'), 129.46 (C-6''), 128.92 (C-5''), 128.39 (C-4'), 127.83 (C-4), 122.62 (C-4''), 121.94 (C-9', C-10'), 121.65 (C-6), 121.03 (C-3'), 119.87 (C-5), 115.19 (C-7''), 114.23 (C-13'), 112.27 (C-6'), 107.43 (C-7), 106.80 (C-2'2), 51.70 (C-3''), 51.64 (C-3), 33.91 (C-10''), 28.71 (C-10), 25.36 (C-12''), 25.26 (C-11''), 25.17 (C-12), 19.60 (C-11).

Масс-спектр. Найдено: $[M]^+$ 539.1704; по молекулярной формуле $C_{32}H_{32}BrN_2O$ вычислено $[M]^+$ 539.1693.

Найдено, %: C 59.7; H 5.12; Br 12.37; Cl 5.38; N 4.26. $C_{32}H_{32}ClBrN_2O_5$. Вычислено, %: C 60.05; H 5.0; Br 12.51; Cl 5.55; N 4.38.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами были синтезированы и исследованы три новых фотохромных спиропирана ряда индолина с сопряженным катионным фрагментом для создания новых элементов молекулярной электроники, а также устройств хранения информации. Было обнаружено, что введение катионного винил-3H-индолиевого заместителя в положении 8' фрагмента 2H-хромена делает структуру их фотоиндуцированных изомеров похожими на цианиновые красители и вызывает появление полос поглощения и излучения в ближнем ИК диапазоне. Показано, что точная настройка индолинового спиропирана с электрооакцепторным катионным фрагментом и галогенным заместителем может привести к красному сдвигу максимумов поглощения и испускания МЦ изомера до 738 и 790 нм, а также к увеличению времени жизни фотоиндуцированного изомера почти на порядок, в зависимости от природы атома галогена.

Мы ожидаем, что в будущем такие спиропираны с сопряженным катионным фрагментом такого типа будут использованы в качестве легко настраиваемых и управляемых светом компонентов устройств для молекулярной электроники и фотоники.

ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для

государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-1721.2019.3, гранта РФФИ 20-03-00214 А, а также в рамках проведения эксперимента по рентгеноструктурному анализу (В.В. Ткачев) по теме Государственного задания 0089-2019-0011.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wang L., Li Q. Photochromism into nanosystems: towards lighting up the future nanoworld // *Chemical Society Reviews*. 2018. V. 47. №. 3. P. 1044–1097.
- [2] Feringa B. L., Browne W. R. (ed.). *Molecular switches*. John Wiley & Sons. 2011. 296 P.
- [3] Zhang J., Zou Q., Tian H. Photochromic materials: more than meets the eye // *Advanced Materials*. 2013. V. 25. №. 3. P. 378–399.
- [4] Bouas-Laurent H., Dürr H. Organic photochromism (IUPAC technical report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2001. V. 73. №. 4. P. 639–665.
- [5] Lukyanov B. S., Lukyanova M. B. Spiropyran: synthesis, properties, and application // *Chemistry of Heterocyclic compounds*. 2005. V. 41. №. 3. P. 281–311.
- [6] Bertelson R. C. Spiropyran // *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. Springer, Boston, MA, 2002. P. 11–83.
- [7] Klajn R. Spiropyran-based dynamic materials // *Chemical Society Reviews*. 2014. V. 43. №. 1. P. 148–184.
- [8] Minkin V. I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds // *Chemical reviews*. 2004. V. 104. №. 5. P. 2751–2776.
- [9] Natali M., Giordani S. Molecular switches as photocontrollable “smart” receptors // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. №. 10. P. 4010–4029.
- [10] Paramonov S. V., Lokshin V., Fedorova O. A. Spiropyran, chromene or spirooxazine ligands: insights into mutual relations between complexing and photochromic properties // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2011. V. 12. №. 3. P. 209–236.
- [11] Abdel-Mottaleb M. S. A. et al. Lanthanide complexes of spirocyan photoswitch and sensor: Spectroscopic investigations and computational modelling // *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2018. V. 17. №. 2. P. 221–230.
- [12] Koçer A. et al. A light-actuated nanovalve derived from a channel protein // *Science*. 2005. V. 309. №. 5735. P. 755–758.
- [13] Andréasson J., Pischel U. Storage and Processing of Information Using Molecules: The All-Photonic Approach with Simple and Multi-Photochromic Switches // *Israel Journal of Chemistry*. 2013. V. 53. №. 5. P. 236–246.
- [14] Tamaki T. et al. Mechanical switching of current–voltage characteristics in spirocyan single-molecule junctions // *Nanoscale*. 2020. V. 12. №. 14. P. 7527–7531
- [15] Huang X., Li T. Recent progress in the development of molecular-scale electronics based on photoswitchable molecules // *Journal of Materials Chemistry C*. 2020. V. 8. №. 3. P. 821–848.
- [16] Walkey M. C. et al. Chemically and Mechanically Controlled Single-Molecule Switches Using Spiropyran // *ACS applied materials & interfaces*. 2019. V. 11. №. 40. P. 36886–36894.
- [17] Pinheiro C. et al. Multiresponsive chromogenic systems operated by light and electrical inputs // *New Journal of Chemistry*. 2009. V. 33. №. 10. P. 2144–2147.
- [18] Tuktarov A. R. et al. Photocontrolled organic field effect transistors based on the fullerene C 60 and spirocyan hybrid molecule // *RSC Advances*. 2019. V. 9. №. 13. P. 7505–7508.

- [19] Zhang H. et al. Interface engineering of semiconductor/dielectric heterojunctions toward functional organic thin-film transistors // *Nano letters*. 2011. V. 11. №. 11. P. 4939–4946.
- [20] Suda M., Kato R., Yamamoto H. M. Light-induced superconductivity using a photoactive electric double layer // *Science*. 2015. V. 347. №. 6223. P. 743–746.
- [21] Минкин В.И. Молекулярные компьютеры // «Химия жизни». 2004. № 2. С. 13–17
- [22] Zhang H. et al. Photochromic response of nanoparticles of spiropyran–MnPS3 intercalate: A search for optically bistable nanocomponents // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2007. V. 186. №. 2-3. P. 173–177.
- [23] Frolova L. A. et al. Design of rewritable and read-only non-volatile optical memory elements using photochromic spiropyran-based salts as light-sensitive materials // *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. V. 3. №. 44. P. 11675–11680.
- [24] Aldoshin S.M et al. Synthesis, structure, and the photomagnetic effect in crystals of 1,3,3,7'-tetramethylspiro[indoline-2,2'-2H-pyrano[3,2-f]quinolinium] tris(oxalato)chromate(III) // *Russ. Chem. Bull.* 2008. V. 57. P. 2495–2505.
- [25] Benniston A. C., Fortage J. Selenospiropyran incorporating appended pyrene chromophores // *Tetrahedron Letters*. 2008. V. 49. №. 27. C. 4292–4295.
- [26] James N. S. et al. Evaluation of polymethine dyes as potential probes for near infrared fluorescence imaging of tumors: Part-1 // *Theranostics*. 2013. V. 3. №. 9. P. 692.
- [27] Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Кипаренко Л.М. Методы количественного органического элементного анализа. М.: Химия; 1987

New Spiropyrans for Creating Molecular Electronics and Photonics Elements

A.D. Pugachev¹, I.V. Ozhogin¹, M.B. Lukyanova¹, B.S. Lukyanov¹, A.S. Kozlenko¹, I.A. Ros-tovtseva¹, N.I. Makarova¹, A.V. Metelitsa¹, V.V. Tkachev²

¹Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don,

artem_d_pugachev@mail.ru; lab811@ipoc.sfedu.ru

²Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

Chernogolovka, Moscow Region

Abstract — Photochromic molecules which can absorb and emit light within the near-IR range (NIR) (650 – 1450 nm) are of great interest for using in molecular electronics and photonics. Here we report on new indolinespiropyran containing conjugated cationic fragments and halogen substituents in the 2H-chromene moiety, which were synthesized by a simple one-pot method. The molecular structure of the obtained compounds was confirmed by FT-IR, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy (including 2D methods), HRMS, elemental and single crystal X-ray analysis. Photochemical studies revealed the photochromic activity of spiropyrans at the room temperature, which caused photoswitchable fluorescence in the near-IR region after UV-irradiation. While the spirocyclic forms of compounds demonstrated absorption bands in the UV-Vis spectra with maxima in the visible region at about 445 nm and were not fluorescent, the photogeneratedmerocyanine isomers absorbed in the near-IR range at 708-738 nm and emitted at 764-790 nm depending on substituent.

Keywords — moleculelectronic, moleculeswitches, spiropyrans.

REFERENCES

- [1] Wang L., Li Q. Photochromism into nanosystems: towards lighting up the future nanoworld // *Chemical Society Reviews*. 2018. V. 47. №. 3. P. 1044–1097.
- [2] Feringa B. L., Browne W. R. (ed.). *Molecular switches*. John Wiley & Sons. 2011. 296 P.
- [3] Zhang J., Zou Q., Tian H. Photochromic materials: more than meets the eye // *Advanced Materials*. 2013. V. 25. №. 3. P. 378–399.
- [4] Bouas-Laurent H., Dürr H. Organic photochromism (IUPAC technical report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2001. V. 73. №. 4. P. 639–665.
- [5] Lukyanov B. S., Lukyanova M. B. Spiropyran: synthesis, properties, and application // *Chemistry of Heterocyclic compounds*. 2005. V. 41. №. 3. P. 281–311.
- [6] Bertelson R. C. Spiropyran // *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. Springer, Boston, MA, 2002. P. 11–83.
- [7] Klajn R. Spiropyran-based dynamic materials // *Chemical Society Reviews*. 2014. V. 43. №. 1. P. 148–184.
- [8] Minkin V. I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds // *Chemical reviews*. 2004. V. 104. №. 5. P. 2751–2776.
- [9] Natali M., Giordani S. Molecular switches as photocontrollable “smart” receptors // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. №. 10. P. 4010–4029.
- [10] Paramonov S. V., Lokshin V., Fedorova O. A. Spiropyran, chromene or spirooxazine ligands: insights into mutual relations between complexing and photochromic properties // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2011. V. 12. №. 3. P. 209–236.
- [11] Abdel-Mottaleb M. S. A. et al. Lanthanide complexes of spiropyran photoswitch and sensor: Spectroscopic

- investigations and computational modelling // *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2018. V. 17. №. 2. P. 221–230.
- [12] Koçer A. et al. A light-actuated nanovalve derived from a channel protein // *Science*. 2005. V. 309. №. 5735. P. 755–758.
- [13] Andréasson J., Pischel U. Storage and Processing of Information Using Molecules: The All-Photonic Approach with Simple and Multi-Photochromic Switches // *Israel Journal of Chemistry*. 2013. V. 53. №. 5. P. 236–246.
- [14] Tamaki T. et al. Mechanical switching of current–voltage characteristics in spiropyran single-molecule junctions // *Nanoscale*. 2020. V. 12. №. 14. P. 7527–7531
- [15] Huang X., Li T. Recent progress in the development of molecular-scale electronics based on photoswitchable molecules // *Journal of Materials Chemistry C*. 2020. V. 8. №. 3. P. 821–848.
- [16] Walkey M. C. et al. Chemically and Mechanically Controlled Single-Molecule Switches Using Spiropyrans // *ACS applied materials & interfaces*. 2019. V. 11. №. 40. P. 36886–36894.
- [17] Pinheiro C. et al. Multiresponsive chromogenic systems operated by light and electrical inputs // *New Journal of Chemistry*. 2009. V. 33. №. 10. P. 2144–2147.
- [18] Tuktarov A. R. et al. Photocontrolled organic field effect transistors based on the fullerene C 60 and spiropyran hybrid molecule // *RSC Advances*. 2019. V. 9. №. 13. P. 7505–7508.
- [19] Zhang H. et al. Interface engineering of semiconductor/dielectric heterojunctions toward functional organic thin-film transistors // *Nano letters*. 2011. V. 11. №. 11. P. 4939–4946.
- [20] Suda M., Kato R., Yamamoto H. M. Light-induced superconductivity using a photoactive electric double layer // *Science*. 2015. V. 347. №. 6223. P. 743–746.
- [21] Minkin V.I. *Molecular computers* // «Chemistry and life». 2004. №. 2. C. 13–17
- [22] Zhang H. et al. Photochromic response of nanoparticles of spiropyran–MnPS3 intercalate: A search for optically bistable nanocomponents // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2007. V. 186. №. 2-3. P. 173–177.
- [23] Frolova L. A. et al. Design of rewritable and read-only non-volatile optical memory elements using photochromic spiropyran-based salts as light-sensitive materials // *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. V. 3. №. 44. P. 11675–11680.
- [24] Aldoshin S.M et al. Synthesis, structure, and the photomagnetic effect in crystals of 1,3,3,7'-tetramethylspiro[indoline-2,2'-2H-pyrano[3,2-f]quinolinium] tris(oxalato)chromate(III) // *Russ. Chem. Bull.* 2008. V. 57. P. 2495–2505.
- [25] Benniston A. C., Fortage J. Selenospiropyrans incorporating appended pyrene chromophores // *Tetrahedron Letters*. 2008. V. 49. №. 27. C. 4292–4295.
- [26] James N. S. et al. Evaluation of polymethine dyes as potential probes for near infrared fluorescence imaging of tumors: Part-1 // *Theranostics*. 2013. V. 3. №. 9. P. 692.
- [27] N. E. Gel'man, E.A. Terent'eva, T.M. Shanina, L.M. Kiparenko, *Metody kolichestvennogo organicheskogo elementnogo analiza* [Methods of Quantitative Organic Elemental Analysis], Khimiya, Moscow. 1987. 296 P.