

Новый негативно фотохромный спиропиран для элементов молекулярной электроники и фотовольтаики

А.Д. Пугачев¹, И.В. Ожогин¹, И.М. Эль-Севифи^{1,3}, А.С. Козленко¹, Н.И. Макарова¹, А.В. Метелица¹, В.В. Ткачев², Б.С. Лукьянов¹

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

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

³ Университет Айн-Шамс, Аббасия, г. Каир, Египет

Аннотация — В работе описывается получение нового негативно фотохромного спиропирана, перспективного 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, спиропираны, фотовольтаика, негативный фотохромизм.

I. ВВЕДЕНИЕ

Спиропираны являются хорошо изученными представителями класса органических фотохромных соединений [1]. Впервые их фотохромное поведение, т.е. способность к обратимой фотоиндуцируемой трансформации, сопровождающейся изменением спектров поглощения и других характеристик [2], было описано Э. Фишером и И. Хиршбергом [3]. На основе данного явления Хиршбергом была разработана модель фотохимической памяти [4], после чего в данном контексте было опубликовано множество работ.

От других представителей органических фотохромных соединений отличаются высокой светочувствительностью, структурной изменчивостью, резким изменением дипольного момента молекулы и относительно легкой возможностью модификации структуры [5–7]. Фотохромная трансформация спиропиранов происходит при фотолитическом разрыве связи $S_{\text{спиро}}-O$ под воздействием ультрафиолетового излучения, что приводит к образованию ярко окрашенной формы мероцианина (МЦ) [8]. Кроме цветовых различий, спироциклические (СП) и мероцианиновые формы спиропиранов различаются и другими физико-химическими характеристиками, такими как: дипольный момент, сродство к ионам металлов, флуоресценция и т. д. Данное обстоятельство делает эти соединения эффективными молекулярными переключателями [9]. Такие переключатели находят применение в различных

областях науки и техники [10–13], однако особый интерес они представляют при создании элементов для молекулярной электроники и фотоники [6,7,14–22]. Ранее нами уже сообщалось о перспективных молекулярных переключателях, демонстрирующих позитивный фотохромизм [23]

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 увеличения ее мощности активно рассматривается возможность создания альтернативных компьютеров, например, молекулярного [22] 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 спиропиранов в кристаллическом состоянии и в полимерных материалах представляют большой интерес, так как они применяются для создания материалов, использующихся для записи и хранения информации [24]. В настоящее время интерес к негативно фотохромным системам возрастает из-за меньшего энергии, необходимой для фототрансформации, а также большей фотостабильности. Эти особенности

позволяют использовать негативно фотохромные соединения в качестве молекулярных переключателей с низкой энергией активации [aiken].

Ранее нами была показана эффективность использования катионных спиропиранов для создания светочувствительных компонент элементов энергонезависимой оптической памяти, основанной на OFET полевых транзисторах, позволяющих утилизировать как перезаписываемую, так и постоянную память [25]. Перспективные органические фотомагнетики получены на основе молекулярных систем, где в качестве фотохромной компоненты используется положительно заряженный спиропиран (SP⁺), а роль магнитной составляющей выполняет магнитно-активный анион [26].

Устройства записи и считывания информации функционируют в диапазоне длин волн 650 – 1000 нм. Однако немногие спиропираны 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.

II. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтетическая часть этой работы заключалась в получении индолинового спиропирана с сопряженным катионным винил-3*H*-индолиевым фрагментом в положении 8' 2*H*-хромоновой части, а также с атомом фтора в положении 6'.

Новые негативно фотохромный спиропиран **1** был получен простым *one-pot* методом, заключающимся в реакции конденсации двойного молярного эквивалента 1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия перхлората **2** и соответствующим ароматическим диальдегидом **3** в присутствии одного молярного эквивалента триэтиламина (схема 1). Этот метод позволил нам получить целевые соединения в виде ярко окрашенных твердых веществ с умеренным выходом (64.2 %) после перекристаллизации или колоночной хроматографии.

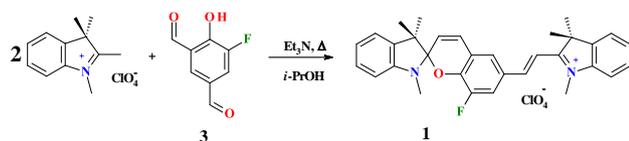


Схема 1. Синтез спиропирана **1**

Строение полученного соединения было подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии. Описание полученных спектральных данных приводится в экспериментальной части.

Для детального изучения структуры были выращены монокристаллы исследуемого соединения **1**

из насыщенных растворов в смеси ацетонитрила и этанола в соотношении 1: 1.

Диаграммы ORTEP, иллюстрирующие молекулярную структуру спиропирана **1**, показаны на рис. 1.

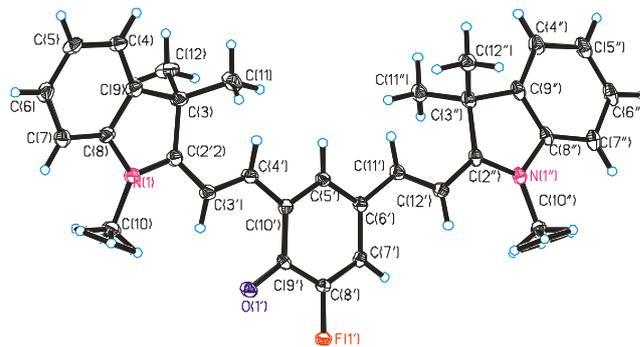


Рис. 1. ORTEP-диаграмма соединения **1**, полученная методом PCA

Рентгеноструктурный анализ монокристалла показывает, что спиропиран **1** существует в виде мероцианинового изомера (МЦ) в кристаллическом состоянии. Это редкий случай для индолиновых спиропиранов, но некоторые кристаллы мероцианина выращивались и исследовались ранее [27].

На рис. 1. показана структура МЦ-формы спиропирана **1** в проекции на плоскость наименьшего перекрытия без статистически неупорядоченных молекул воды и перхлорат-аниона. Сумма углов при атоме азота составляет 360 ° для N (1) и 359,7 ° для N (1'). Рассматривая молекулу в проекции вдоль вектора, проходящего через атомы F(1'), C(8') и C(6'), очевидно, что левый и правый фрагменты молекулы развернуты и «закручены» в разные стороны, как двухлопастной винт.

Монокристалл содержит неупорядоченные по двум позициям перхлорат-анионы, как показано на рис. 2. Межмолекулярные контакты между атомами фтора и кислорода соседних молекул составляют 2.72 Å, а между двумя атомами кислорода (синий цвет) – 2.48 Å.

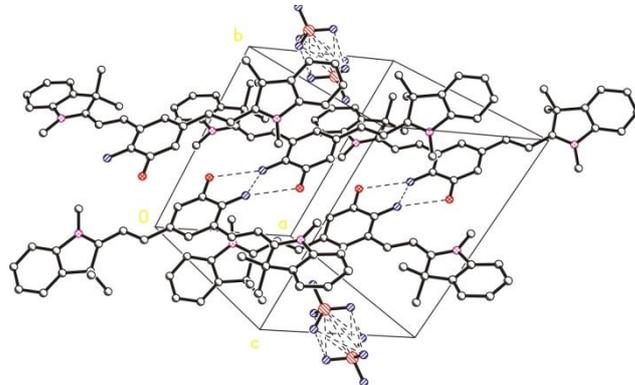


Рис. 2. Упаковка молекул соединения **1** в кристалле

Основные кристаллографические данные приводятся ниже в табл. 1.

Таблица 1

Основные кристаллографические данные для соединения **1**

Параметр	Соединение 1
Химическая формула	C ₃₂ H ₃₂ ClFN ₂ O ₈
Цвет кристаллов	Фиолетовый
Молекулярный вес, г/моль	627.05
Температура, К	100.0(1)
Номер CCDC	2042505
Симметрия	Триклинная
Пространственная группа	P-1
Параметры элементарной ячейки	$a = 8.0928(4) \text{ \AA};$ $b = 13.5870(6) \text{ \AA};$ $c = 15.7610(7) \text{ \AA};$ $\alpha = 65.369(4)^\circ;$ $\beta = 78.281(4)^\circ;$ $\gamma = 77.538(4)^\circ.$
Объем (V), \AA^3	1525.68(12)
Z	2
Плотность выч.(ρ), g/cm ³	1.365
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, mm ⁻¹	0.186
F(000)	656
Размеры кристалла, мм	0.40×0.38×0.36
Диапазон Θ , град.	2.79 – 29.36
Измеренные рефлексы	5640
Независимые рефлексы	3616
Диапазон индексов	-9<h<9; -14<k<16; -19<l<19.
Рефлексы с F>4 σ (F)	4277
Количество уточняемых параметров	459
Добротность	1.032
wR ₂	0.168
R _{int}	0.026
Конечное значение R	0.0649

С целью изучения фотохромного поведения и спектрально-кинетических характеристик были

проведены исследования методом УФ-видимой спектроскопии. Ацетонитрильный раствор спиропирана **1** при комнатной температуре имеет глубокую зеленую окраску за счет находящегося в равновесии со спироциклическим изомером (СП) преобладающего количества мероцианинового изомера (МЦ) (схема 2), поглощающего в области 500-750 нм с максимумом полосы при 632 нм. Интересно, что в спектрах ЯМР в ДМСО-d₆ соединение также существует в смеси изомеров в соотношении СП:МЦ = 1:5.

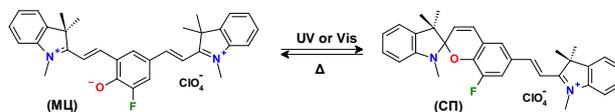


Схема 2. Изомеризация спиропирана **1** под действием УФ и видимого света

Облучение окрашенного раствора спиропирана **1** видимым светом с длиной волны 578 нм при комнатной температуре вызывает изменение окраски раствора с зеленого на желтый, что связано с протеканием фотохимической реакции циклизации и образованием спироциклической формы (МЦ→СП) (рис. 3, схема 2). В спектрах поглощения при этом растет характерное для спироциклических форм подобных спиропиранов поглощение в области 340-470 нм с максимумом полосы в видимой области при 434 нм, отвечающее за желтую окраску раствора, а также максимумы в УФ-диапазоне при 247 и 298 нм (рис. 3). Стоит отметить, что облучение видимым светом не приводит к полному исчезновению (МЦ) формы в растворе – фотореакция в данном случае идет до фотостационарного состояния.

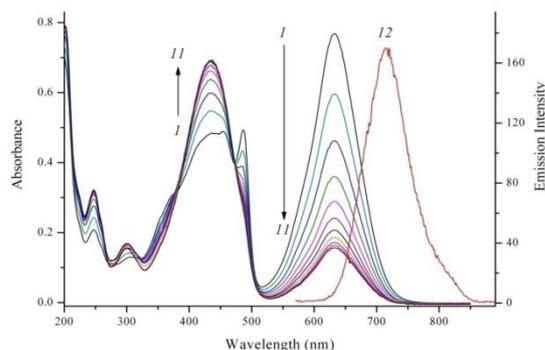


Рис. 3. Изменения в спектрах поглощения соединения **4** при облучении светом 578 нм (кривые 1-11) ($\Delta t = 1$ мин) и спектр флуоресценции (кривая 12) в ацетонитриле ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 293$ К) и спектр флуоресценции ($\lambda_{\text{обл}} = 560$ нм) МС-изомера

После прекращения облучения происходит восстановление окраски раствора вследствие протекания обратной термической реакции раскрытия цикла, приводящей к увеличению концентрации мероцианиновой формы (СП→МЦ) (схема 2). Кинетика темного релаксационного процесса удовлетворительно описывается моноэкспоненциальной функцией (рис. 4).

Характеристическое время термической релаксации составляет 998.5 с ($k_{СП-МЦ} = 0.0010$).

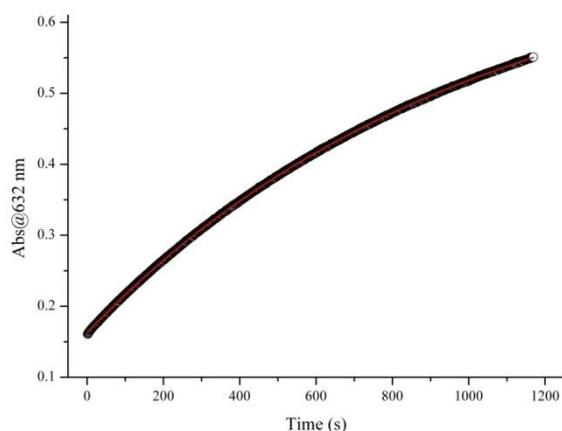


Рис. 4. Кинетическая кривая термического процесса окрашивания после прекращения облучения ($\lambda_{обл} = 578$ нм) раствора соединения **4** в ацетонитриле ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 293$ К). Точки – экспериментальные данные, линия – результат аппроксимации

При облучении спиропирана **1** УФ-светом (365 нм) в аналогичных условиях неожиданно было обнаружено, что реакция фотоизомеризации протекает в том же направлении, причем мероцианин в данном случае полностью циклизуется (поглощение при 632 нм падает до нуля), что, в частности, позволило определить молярные коэффициенты экстинкции закрытой СП-формы (рис. 5). Прекращение облучения также как и в предыдущем случае приводит к восстановлению термического равновесия и сопровождается ростом полосы поглощения при 632 нм и спадом полосы при 430 нм (рис. 6). Характеристическое время термической релаксации СП→МЦ составило близкое значение – 1021.8 с ($k_{СП-МЦ} = 0.0010$).

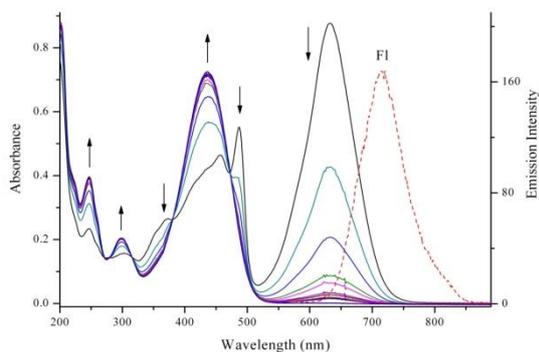


Рис. 5. Изменения в спектрах поглощения соединения **1** при облучении светом 365 нм ($\Delta t = 5$ с) в ацетонитриле ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 293$ К) и спектр флуоресценции МЦ-изомера (пунктирная линия) ($\lambda_{обл} = 560$ нм).

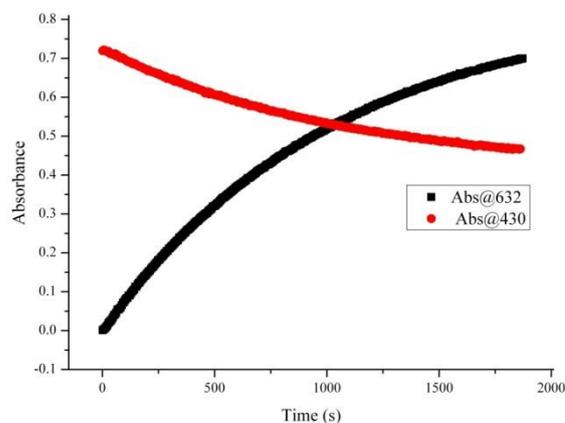


Рис. 6. Кинетические кривые термической реакции соединения **1** после прекращения облучения УФ-светом ($\lambda_{обл} = 365$ нм) в ацетонитриле ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 293$ К)

Отдельно стоит отметить, что открытый МЦ-изомер спиропирана **1** обладает ярко выраженной флуоресценцией в области ближнего ИК диапазона с максимумом при 715 нм и $\Phi_{Fl} = 0.02$ (рис. 3, 5). Интенсивность данной флуоресценции падает при облучении раствора спиропирана как видимым, так и УФ-светом, делая данную систему крайне интересной для применения в области молекулярной электроники.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты были приобретены у «Alfa Aesar» 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 BrukerMaxis (электрораспылительная ионизация, в растворе ацетонитрила, с использованием $\text{HCO}_2\text{Na}-\text{HCO}_2\text{H}$ для калибровки).

Элементный анализ проводился классическим методом [28].

Температуры плавления определяли на приборе Фишера-Джонса (FisherScientific).

Кристаллы, пригодные для монокристаллического рентгеноструктурного анализа, выращивали медленным испарением раствора соединения **1** 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 [29].

1,3,3-триметил-8'-фтор-6'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-3*H*-индолий-2'-ил)винил]спиро[индолино-2,2'-2*H*-хромен] перхлорат **1.** 1.094 г (0.004 моль) 1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия перхлората **2** внесли в кипящий раствор 0.336 г (0.002 моль) альдегида **3** 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 0.743 г (64.2 %). $T_{\text{пл}}$ 320 °C.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (C=C); 1295, 1258 ($\text{C}_{\text{аром}}-\text{N}$); 1097 (Cl=O, ClO_4^-); 1022 (C-F); 929 ($\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$).

Спироциклическая форма (СП):

ЯМР ^1H , δ , м.д.: 8.31 (д, $J = 16.3$ Гц, 1H, H-11'), 8.14 (дд, $J = 12.1, 1.8$ Гц, 1H, H-7'), 7.94 (д, $J = 1.5$ Гц, 1H, H-5'), 7.87 – 7.82 (м, 2H, H-12', H-7''), 7.64 – 7.54 (м, 3H, H-4'', H-5'', H-6''), 7.14 (ддд, $J = 10.1, 8.2, 4.5$ Гц, 3H, H-4', H-4, H-6), 6.83 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H, H-5), 6.64 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H, H-7), 6.04 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H, H-3'), 4.11 (с, 3H, N^+-CH_3), 2.72 (с, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 1.76 (с, 6H, $\text{C}(3'')-\text{CH}_3$), 1.25 (с, 3H, $\text{C}(3)-\text{CH}_3$), 1.14 (с, 3H, $\text{C}(3)-\text{CH}_3$).

ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -127.69 (д, $J = 12.1$ Гц).

Мероцианиновая форма (МЦ):

ЯМР ^1H , δ , м.д.: 8.37 – 8.33 (м, 2H, H-5', H-11'), , 8.24 (д, $J = 14.9$ Гц, 2H, H-7', H-3'), 7.98 (д, $J = 16.0$ Гц, 5H, H-12'), 7.82 – 7.87 (м, 2H, H-7'', H-5''), 7.80 (д, $J = 7.3$ Гц, 1H, H-7), 7.75 (д, $J = 8.0$ Гц, 5H, H-4), 7.64 – 7.54 (м, 4H, H-6'', H-4'', H-5, H-6), 7.30 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H,

H-4'), 4.03 (с, 3H, N^+-CH_3), 4.02 (с, 3H, N^+-CH_3), 1.78 (с, 12H, $\text{C}(3'')-\text{CH}_3$, $\text{C}(3)-\text{CH}_3$).

ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -132.77 (д, $J = 12.1$ Гц).

ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 181.43, 181.30, 179.57, 155.06, 153.43, 151.99, 151.96, 151.71, 151.69, 150.17, 148.64, 148.55, 147.20, 146.02, 145.95, 143.41, 142.97, 142.71, 142.00, 141.90, 141.77, 135.70, 129.20, 128.88, 128.77, 128.63, 128.22, 128.20, 128.05, 127.63, 126.96, 126.91, 121.77, 121.50, 121.40, 121.38, 119.45, 117.43, 117.31, 116.19, 116.08, 114.98, 114.53, 113.97, 111.77, 110.89, 107.77, 107.01, 51.97, 51.88, 51.48, 51.11, 34.28, 33.81, 33.43, 28.40, 26.03, 25.95, 25.66, 25.25, 25.14, 19.42.

Масс-спектрометрия высокого разрешения (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ выч. для $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{FN}_2\text{O}$: 479.2493; найдено: 479.2490.

Найдено, %: C 66.42; H 5.58; Cl 6.11; F 3.24; N 4.79. Выч. %: C 66.38; H 5.53; Cl 6.14; F 3.28; N 4.84. $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{ClFN}_2\text{O}_5$.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами были получен и исследован новый негативно фотохромный спиропиран ряда индолина с сопряженным катионным фрагментом перспективный для создания новых элементов молекулярной электроники, а также устройств хранения информации.

Мы ожидаем, что в будущем 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 РФФИ (грант № 20-03-00214 А), а рентгеноструктурное исследование выполнено в соответствии с государственным заданием, государственная регистрация № АААА-А19-119092390076-7 (В. В. Ткачев).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lukyanov B. S., Lukyanova M. B. Spiropyran: synthesis, properties, and application // Chemistry of Heterocyclic compounds. 2005. V. 41. № 3. P. 281–311.
- [2] Bouas-Laurent H., Dürr H. Organic photochromism (IUPAC technical report) // Pure and Applied Chemistry. 2001. V. 73. № 4. P. 639–665.
- [3] Fischer, E., Hirshberg Y. Formation of Coloured Forms of Spirans by Low-Temperature Irradiation // Journal of the Chemical Society. 1952. P.4522–4524.
- [4] Hirshberg Y. Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. A Photochemical Memory Model // Journal of the American Chemical Society. 1956. V. 78. № 10. P. 2304–2312.
- [5] Bertelson R. C. Spiropyran // Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Springer, Boston, MA, 2002. P. 11–83.
- [6] Klajn R. Spiropyran-based dynamic materials // Chemical Society Reviews. 2014. V. 43. № 1. P. 148–184.

- [7] Minkin V. I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds // *Chemical reviews*. 2004. V. 104. №. 5. P. 2751–2776.
- [8] Pugachev A.D., Mukhanov E.L., Ozhogin I.V., Kozlenko A.S., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S. Isomerization and changes of the properties of spiropyran by mechanical stress: advances and outlook // *Chemistry of Heterocyclic Compound*. 2021. V. 57. P. 122–130.
- [9] Feringa B. L., Browne W. R. (ed.). *Molecular switches*. John Wiley & Sons. 2011. 296 P.
- [10] Natali M., Giordani S. Molecular switches as photocontrollable “smart” receptors // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. №. 10. P. 4010–4029.
- [11] 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.
- [12] Abdel-Mottaleb M. S. A., Saif M., Attia M.S., Abo-Aly M.M., Mobarez S.N. Lanthanide complexes of spiropyran photoswitch and sensor: Spectroscopic investigations and computational modelling // *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2018. V. 17. №. 2. P. 221–230.
- [13] Koçer A., Walko M., Meijberg W., Feringa B.L. A light-actuated nanovalve derived from a channel protein // *Science*. 2005. V. 309. №. 5735. P. 755–758.
- [14] 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.
- [15] Tamaki T., Minode K., Namai Y., Ohto T., Yamada R., Masai H., Tada H., Terao J.. Mechanical switching of current–voltage characteristics in spiropyran single-molecule junctions // *Nanoscale*. 2020. V. 12. №. 14. P. 7527–7531
- [16] 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.
- [17] Walkey M.C., Peiris C.R., Ciampi S., Aragonés A., Domínguez-Espíndola R.B., Jago D., Pulbrook T., Skelton B.W., Sobolev A.N., Perez I.D., Piggott M.J., Koutsantonis G.A., Darwish N. Chemically and Mechanically Controlled Single-Molecule Switches Using Spiropyran // *ACS applied materials & interfaces*. 2019. V. 11. №. 40. P. 36886–36894.
- [18] Pinheiro C., Parola A.J., Laia C.A.T., Camara A., Pina F. Multiresponsive chromogenic systems operated by light and electrical inputs // *New Journal of Chemistry*. 2009. V. 33. №. 10. P. 2144–2147.
- [19] Tuktarov A.R., Salikhov R.B., Khuzin A.A., Popod'ko N.R., Safargalin I.N., Mullagaliev I.N., Dzhemilev U.M. Photocontrolled organic field effect transistors based on the fullerene C 60 and spiropyran hybrid molecule // *RSC Advances*. 2019. V. 9. №. 13. P. 7505–7508.
- [20] Zhang H., Guo X., Hui J., Hu S., Xu W., Zhu D. Interface engineering of semiconductor/dielectric heterojunctions toward functional organic thin-film transistors // *Nano letters*. 2011. V. 11. №. 11. P. 4939–4946.
- [21] Suda M., Kato R., Yamamoto H. M. Light-induced superconductivity using a photoactive electric double layer // *Science*. 2015. V. 347. №. 6223. P. 743–746.
- [22] Minkin V.I. *Molecular computers* // «Chemistry and life». 2004. №. 2. С. 13–17.
- [23] Пугачев А.Д., Ожогин И.В., Лукьянова М.Б., Лукьянов Б.С., Козленко А.С., Ростовцева И.А., Макарова Н.И., Метелица А.В., Ткачѳв В.В. Новые спиропираны для создания элементов молекулярной электроники и фотоники // *Проблемы разработки перспективных микро- и наноэлектронных систем (МЭС)*. 2020. Выпуск 3. С. 139–146. doi:10.31114/2078-7707-2020-3-139-146.
- [24] Zhang H., Yi T., Li F., Delahaye E., Yu P., Clement R. 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.
- [25] Frolova L. A., Rezvanova A.A., Lukyanov B.S., Sanina N.A., Troshin P.A., Aldoshin S.M. 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.
- [26] Aldoshin S.M., Yurieva E.A., Shilov G.V., Kurganova E.V., Morgunov R.B., Lukyanov B.S., Minkin V.I. 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) // *Russian Chemical Bulletin*. 2008. V. 57. P. 2495–2505.
- [27] Aldoshin S.M., Atovmyan L.O., D'yachenko O.A., Gal'bershtam M.A. Molecular and crystal structure of 1,3,3-trimethyl-6'-nitro-8'-bromospiro(indolin-2,2'-[2H-1]-benzopyran) and products of its photochemical conversion // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. 1981. V. 30. P. 2262–2270.
- [28] 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.
- [29] SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin (USA), 2000.

New Negative Photochromic Spiropyran for Molecular Electronics and Photovoltaics

A.D. Pugachev¹, I.V. Ozhogin¹, I.M. El-Sewify^{1,3}, A.S. Kozlenko¹, N.I. Makarova¹, A.V. Metelitsa¹, V.V. Tkachev², B.S. Lukyanov¹

¹Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, artem_d_pugachev@mail.ru

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

Chernogolovka, Moscow Region

³Ain Shams University, Abbassia, Cairo, Egypt

Abstract — The article describes the preparation of a new negatively photochromic spiropyran, which is promising for creation of elements of molecular electronics and photonics, as well as memory devices. By studying the structural features and spectral-kinetic characteristics, their effectiveness as a material for this field of application is confirmed.

Keywords — molecular electronic, molecular switches, spiropyrans, photovoltaics, negative photochromism.

REFERENCES

- [1] Lukyanov B. S., Lukyanova M. B. Spiropyran: synthesis, properties, and application // *Chemistry of Heterocyclic compounds*. 2005. V. 41. №. 3. P. 281–311.
- [2] Bouas-Laurent H., Dürr H. Organic photochromism (IUPAC technical report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2001. V. 73. №. 4. P. 639–665.
- [3] Fischer, E., Hirshberg Y. Formation of Coloured Forms of Spirans by Low-Temperature Irradiation // *Journal of the Chemical Society*. 1952. P.4522–4524.
- [4] Hirshberg Y. Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. A Photochemical Memory Model // *Journal of the American Chemical Society*. 1956. V. 78. № 10. P. 2304–2312.
- [5] Bertelson R. C. Spiropyran // *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. Springer, Boston, MA, 2002. P. 11–83.
- [6] Klajn R. Spiropyran-based dynamic materials // *Chemical Society Reviews*. 2014. V. 43. №. 1. P. 148–184.
- [7] Minkin V. I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds // *Chemical reviews*. 2004. V. 104. №. 5. P. 2751–2776.
- [8] Pugachev A.D., Mukhanov E.L., Ozhogin I.V., Kozlenko A.S., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S. Isomerization and changes of the properties of spiropyran by mechanical stress: advances and outlook // *Chemistry of Heterocyclic Compound*. 2021. V. 57. P. 122–130.
- [9] Feringa B. L., Browne W. R. (ed.). *Molecular switches*. John Wiley & Sons. 2011. 296 P.
- [10] Natali M., Giordani S. Molecular switches as photocontrollable “smart” receptors // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. №. 10. P. 4010–4029.
- [11] 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.
- [12] Abdel-Mottaleb M. S. A., Saif M., Attia M.S., Abo-Aly M.M., Mobarez S.N. Lanthanide complexes of spiropyran photoswitch and sensor: Spectroscopic investigations and computational modelling // *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2018. V. 17. №. 2. P. 221–230.
- [13] Koçer A., Walko M., Meijberg W., Feringa B.L. A light-actuated nanovalve derived from a channel protein // *Science*. 2005. V. 309. №. 5735. P. 755–758.
- [14] 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.
- [15] Tamaki T., Minode K., Namai Y., Ohto T., Yamada R., Masai H., Tada H., Terao J.. Mechanical switching of current–voltage characteristics in spiropyran single-molecule junctions // *Nanoscale*. 2020. V. 12. №. 14. P. 7527–7531
- [16] 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.
- [17] Walkey M.C., Peiris C.R., Ciampi S., Aragones A., Domínguez-Espíndola R.B., Jago D., Pulbrook T., Skelton B.W., Sobolev A.N., Perez I.D., Piggott M.J., Koutsantonis G.A., Darwish N. Chemically and Mechanically Controlled Single-Molecule Switches Using Spiropyran // *ACS applied materials & interfaces*. 2019. V. 11. №. 40. P. 36886–36894.
- [18] Pinheiro C., Parola A.J., Laia C.A.T., Camara A., Pina F. Multiresponsive chromogenic systems operated by light and electrical inputs // *New Journal of Chemistry*. 2009. V. 33. №. 10. P. 2144–2147.
- [19] Tuktarov A.R., Salikhov R.B., Khuzin A.A., Popod'ko N.R., Safargalin I.N., Mullagaliev I.N., Dzhemilev U.M. Photocontrolled organic field effect transistors based on the fullerene C 60 and spiropyran hybrid molecule // *RSC Advances*. 2019. V. 9. №. 13. P. 7505–7508.
- [20] Zhang H., Guo X., Hui J., Hu S., Xu W., Zhu D. Interface engineering of semiconductor/dielectric heterojunctions toward functional organic thin-film transistors // *Nano letters*. 2011. V. 11. №. 11. P. 4939–4946.
- [21] Suda M., Kato R., Yamamoto H. M. Light-induced superconductivity using a photoactive electric double layer // *Science*. 2015. V. 347. №. 6223. P. 743–746.
- [22] Minkin V.I. Molecular computers // «*Chemistry and life*». 2004. №. 2. C. 13–17.
- [23] Pugachev A.D., Ozhogin I.V., Lukyanova M.B., Lukyanov B.S., Kozlenko A.S., Rostovtseva I.A., Makarova N.I., Metelitsa A.V., Tkachev V.V. New spiropyran for creating elements of molecular electronics and photonics // *Problems of Perspective Micro- and Nanoelectronic Systems Development - 2020. Issue 3*. P. 139–146. doi:10.31114/2078-7707-2020-3-139-146
- [24] Zhang H., Yi T., Li F., Delahaye E., Yu P., Clement R. 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.
- [25] Frolova L. A., Rezvanova A.A., Lukyanov B.S., Sanina N.A., Troshin P.A., Aldoshin S.M. 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.
- [26] Aldoshin S.M., Yurieva E.A., Shilov G.V., Kurganova E.V., Morgunov R.B., Lukyanov B.S., Minkin V.I. Synthesis, structure, and the photomagnetic effect in crystals of 1,3,3,7'-tetramethylspiro[indoline-2,2'-2H-pyran[3,2-f]quinolinium] tris(oxalato)chromate(III) // *Russian Chemical Bulletin*. 2008. V. 57. P. 2495–2505.
- [27] Aldoshin S.M., Atovmyan L.O., D'yachenko O.A., Gal'bershtam M.A. Molecular and crystal structure of 1,3,3-trimethyl-6'-nitro-8'-bromospiro(indolin-2,2'-[2H-1]-benzopyran) and products of its photochemical conversion // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. 1981. V. 30. P. 2262–2270.
- [28] 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.
- [29] SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin (USA), 2000.