

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский Институт Органической Химии им. Н.Н.Ворожцова Сибирского
отделения Российской Академии Наук

На правах рукописи

ОДИНЦОВ ДАНИЛА СЕРГЕЕВИЧ

***ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С
ПЕНДАНТНЫМИ ГРУППАМИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ 9Н-ТИОКСАНТЕН-9-
ОНОВОГО РЯДА***

(02.00.04 – Физическая химия)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич

Новосибирск – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	2
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	5
СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ И НУМЕРАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ	7
ВВЕДЕНИЕ	8
1.1 Краткая история	15
1.2 Виды памяти	16
2 Память на полимерной основе	19
2.2 Энергонезависимая память	20
2.2.1 Память WORM типа	20
2.2.2 Память FLASH-типа	24
3 Механизмы памяти в устройствах на основе полимеров	28
3.1 Перенос заряда	29
3.2 Конформационные изменения	31
3.3 Нитевидная проводимость	32
3.4 Эффект сопряжения	32
3.5 Влияние толщины	34
4 Молекулярный дизайн полимеров	35
4.1 Электронодонорные пendants группы	35
4.2 Полиимиды, содержащие электронодонорные части в основных цепях	37
4.3 Электроноакцепторные пendants группы	37
5 Обоснование использования производных тиоксантена в качестве пendants групп электроактивных полиимидов с точки зрения электрохимических свойств	39
6 Заключение	41
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	42
2.1 Синтез	42
2.1.1 Синтез мономеров 1a-c	42
2.1.2 Синтез тиоксантениевых солей	42
2.1.2 Синтез полимеров	43
2.2 Термогравиметрический анализ	43

2.3 Гель-проникающая хроматография	44
2.4 Электрохимические эксперименты	44
2.4.1 Циклическая вольтамперометрия в растворе	44
2.4.2 Тонкослойная циклическая вольтамперометрия	44
2.4.3 Очистка растворителей для электрохимических и ЭПР исследований	45
2.5 ЭПР спектры анион-радикалов	45
2.6 Спектроэлектрохимические исследования	46
2.6.1 Спектроэлектрохимическая ячейка для исследования электрохромных свойств полимерных пленок	46
2.6.1a Спектроэлектрохимическая ячейка для исследований методом с применением ОПЭ	46
2.6.2 Спектроэлектрохимия 3D UV-Vis-NIR	47
2.6.4 Измерения методом с применением ОПЭ	47
2.7 Модельные ячейки резистивной памяти	48
2.7.1 Нанесение тонких слоев электроактивных ПИ на Si и ITO подложки	48
2.7.2 Спектральная эллипсометрия	49
2.7.3 Нанесение Al противоэлектродов	49
2.7.4 Измерение вольт-амперных характеристик модельных ячеек резистивной памяти.	49
2.8 Квантовохимические расчеты и вычислительные методы.	50
ГЛАВА 3. Синтез и электрохимические свойства 2-{бис(4-нитрофенил)аминометил}- 4aH-тиоксантен-9-она, его S- оксидных производных и получение 2-{бис(4- аминофенил)аминометил}-4aH-тиоксантен-9-она и соответствующего S,S-диоксида	50
3.1 Введение	50
3.2 Основные подходы к синтезу мономеров	51
3.3 Электрохимическое восстановление соединений 1a-c, 2a,b	54
3.4 Анион радикалы соединений 1 a-c, 2 a,b	60
3.5 Термическая стабильность групп на основе тioxсантен-9-она	65
3.6 Заключение к главе 3	67
ГЛАВА 4. Полиимиды с пендантными группами 9H-тиоксантен-9-онового ряда	68
4.1 Введение	68

4.1 Синтез полиимидов	68
4.2 Термическая стабильность PI 1-4	70
4.3 Электрохимические характеристики тонких пленок полимеров	71
4.4 Оптические и электрохромные свойства PI 1-4	75
4.5 Оптические свойства тонких пленок PI 1-4 на кремниевых пластинах и морфология слоев по данным сканирующей 2D эллипсометрии	79
4.6 Вольтамперные характеристики тонких пленок PI 1-4 на проводящих подложках	81
4.7 Заключение к главе 4	85
ГЛАВА 5. Восстановительные спектроэлектрохимические исследования 2-метил-9Н-тиоксантен-9-она, его S,S-диоксида и электронные спектры поглощения их молекулярных ионов	87
5.1 Введение	87
5.2 Определение коэффициентов диффузии	87
5.3 Спектроэлектрохимические исследования соединений 1,2	88
5.4 Эмпирические модели для описания временных зависимостей полос поглощения в 3D спектроэлектрохимии UV-Vis-NIR с сетчатым рабочим электродом.	93
5.5 Заключение к главе 5	97
ГЛАВА 6. Электрохимическое восстановление гексафторфосфатов 2,4-диметил (диэтил)-9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-9Н-тиоксантия и 2,4-диметил(диэтил)-9Н-тиоксантен-9-онов	98
6.1 Введение	98
6.2 Электрохимическое восстановление соединений 4, 5	98
6.3 Пиковые потенциалы электрохимического восстановления и сродство к электрону 9Н-тиоксантен-9-онов	102
6.4 Анион радикалы 6,7 образующиеся на второй стадии электрохимического восстановления соединений 4,5	102
6.5 Заключение к главе 6	104
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	108

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

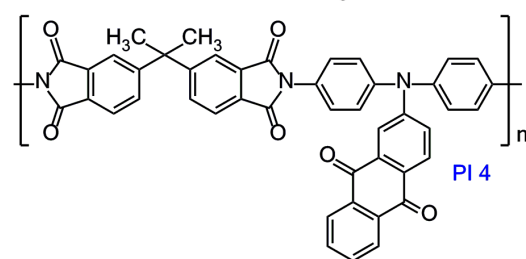
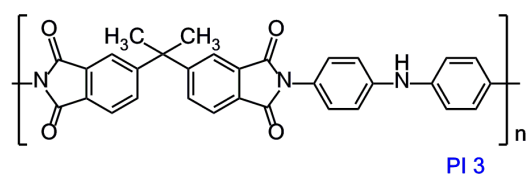
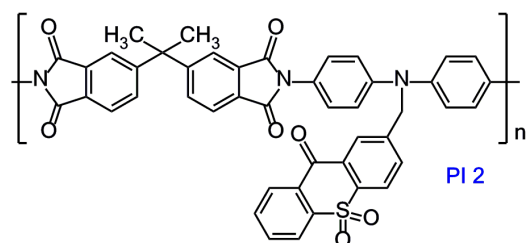
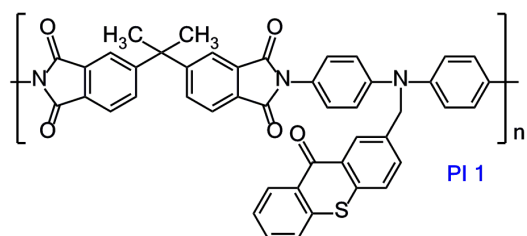
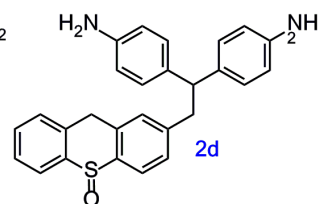
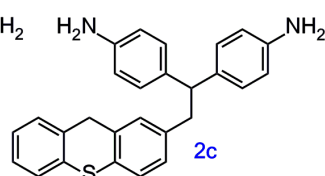
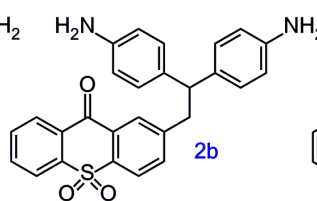
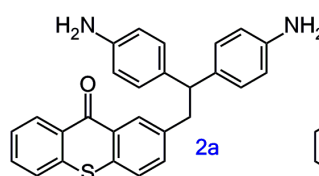
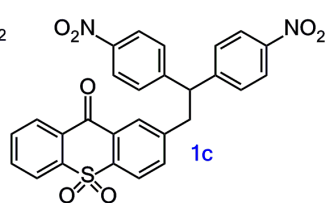
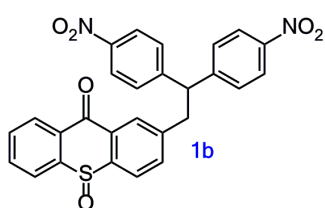
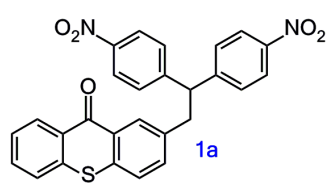
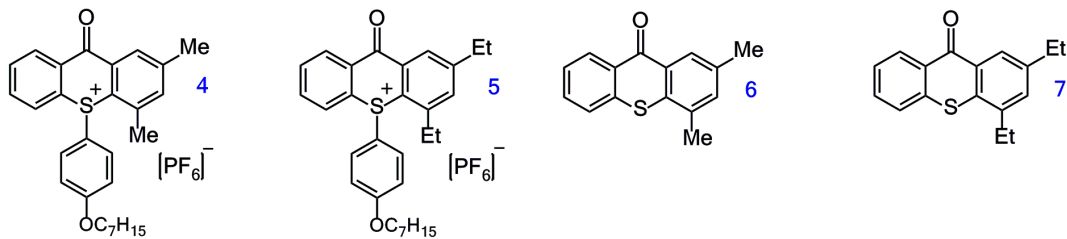
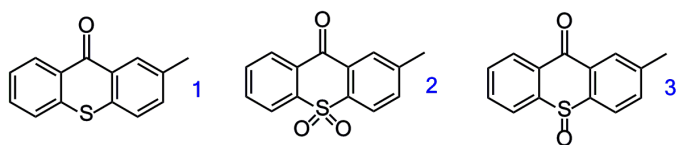
AP	– анион-радикал
ВА	– вольтамперограмма
ВЗМО	– высшая занятая молекулярная орбиталь
ГФИП	– гексафторизопропанол
ДА	– дианион
ДМАц	– диметилацетамид
ДМФ	– диметилформамид
ДМСО	– диметилсульфоксид
ИСТВ	– изотропное сверхтонкое взаимодействие
КПЗ	– комплекс переноса заряда
НВМО	– нижняя вакантная молекулярная орбиталь
НБ	– нитробензол
НКЭ	– насыщенный каломельный электрод
ОПЭ	– оптический проводящий электрод
ПЗ	– перенос заряда
ПИ	– полиимид
СТВ	– сверхтонкое взаимодействие
СТС	– сверхтонкая структура
ТГ	– термогравиметрия
ТК– 9H	– тиоксантен-9-он
ДСК	– дифференциальная сканирующая калориметрия
ЦВА	– циклическая вольтамперометрия
ЭПР	– электронный парамагнитный резонанс
ЭСП	– электронный спектр поглощения
ЭХВ	– электрохимическое восстановление
ЭХО	– электрохимическое окисление
DRAM	– Dynamic Random Access Memory / Динамическая память с произвольным доступом
DFT	– Density Functional Theory/ Теория Функционала Плотности
MeCN	– ацетонитрил
PCM	– Polarized Continuum Model/ Модель поляризуемого континуума
SRAM	– Static Random Access Memory / Статическая память с произвольным доступом

WORM – Write Once Read Many times / Память с однократной записью и многократным чтением

UB3LYP – метод смешанного функционала плотности в варианте неограниченного Хартри-Фока

6FDA – 4,4'-(гексафторизопропилиден) дифталевый ангидрид

СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ И НУМЕРАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ



ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых органических функциональных материалов для создания энергонезависимых запоминающих устройств – актуальнейшая задача последних 20 лет в области современной электроники. В этом направлении очень большое внимание уделяется развитию технологий энергонезависимых электронных запоминающих устройств «сэндвичевого» типа на основе органических полимеров, в которых тонкий диэлектрический полимерный слой (50-300 нм) находится между двумя слоями проводника (электродами). Сопротивление полимерного слоя может быть изменено путем простого приложения импульса напряжения вдоль электродов (резистивное переключение). Принцип запоминания информации в резистивно-переключаемых запоминающих устройствах принципиально отличен от принципа запоминания, используемого в устройствах памяти на основе полевых транзисторов. Если в транзисторных полупроводниковых устройствах кодирование “0” и “1” определяется количеством заряда в элементарной ячейке памяти, то работа резистивно-переключаемых устройств памяти основана на отклике устройства на приложенное напряжение в состоянии с высоким сопротивлением слоя (ON–состояние) или низким сопротивлением слоя (OFF–состояние). Переход в то или другое состояние не должен приводить к химической деструкции диэлектрика, в частности, полимерной пленки.

Преимуществом органических полимеров над неорганическими материалами является относительная легкость вариации структуры полимеров, что позволяет целенаправленно достигать требуемых значений энергии ВЗМО, НВМО и ключевых свойств материалов для устройств памяти: оптимальной величины запрещенной зоны (E_g), высокого соотношения токов ON/OFF переключений (окна памяти), низкого вольтажа ON/OFF переключений, длительного времени хранения информации и высокой устойчивости устройства в циклах «запись-чтение-стирание». На основе органических электроактивных полимеров возможно также изготовление гибких запоминающих устройств (ЗУ). При дизайне таких полимерных материалов основная проблема заключается в поиске оптимальных электроактивных структур полимеров, электрохимические свойства которых (энергии ВЗМО, НВМО, величины, E_g , дипольные моменты) определяют низкий вольтаж ON/OFF переключений устройств памяти, который не будет приводить к избыточному току в ячейке памяти и, следовательно, к ее перегреву и нестабильности работы. Одним из способов вариации электрических свойств полимера является введение пендантных (боковых) групп по отношению к основной цепи полимера. Пендантные группы могут иметь различное строение, приводящее к разным видам проводимости

диэлектрического слоя в ON-состоянии ячейки памяти. В случае реализации молекулярного механизма памяти по принципу переноса заряда желательно, чтобы пendants группы обладали низкими потенциалами электрохимического восстановления (ЭХВ/ электрохимического окисления (ЭХО)), обратимостью по отношению к переносу электрона, поскольку в этом случае увеличивается вероятность обратимого переключения устройства, т.е. его FLASH-поведения. Важной задачей является также установление взаимосвязи между химической структурой пendants групп и молекулярным механизмом ON/OFF переключений. Новые полимерные материалы для резистивных ЗУ должны обладать термостабильностью, механической прочностью и хорошей способностью к пленкообразованию, что является основным требованием для создания запоминающих устройств на их основе.

Цель работы и объекты исследования

Цель работы заключалась в разработке методов синтеза новых электрохимически активных мономеров и соответствующих полиимидов (ПИ) с пendants группами 9H-тиоксантен-9-онового ряда, которые в модельных резистивных ЗУ были бы способны образовывать бистабильные состояния при электрических переключениях с малым вольтажом (<3.0 В), в развитии представлений об электрохимии и электронной структуре AP ряда соединений с тиоксантеноновыми группами, а также в создании и тестировании модельных запоминающих устройств на основе полученных полиимидов.

В настоящей работе изучены:

- 2-{{[бис(4-(нитро/амино)фенил)аминометил]}-9H-тиоксантен-9-оны, S-оксид (для нитропроизводного) и S,S-диоксиды. Аминопроизводные представляют собой мономеры для последующего полиимидного синтеза. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в комбинации с ЭХВ и квантовохимическими DFT-расчетами исследовано электрохимическое поведение вышеназванных соединений, изучен весь ряд их долгоживущих AP;
- полиимиды с пendants группами 9H-тиоксантен-9-онового ряда. Исследованы электрохимические, оптические и электрохромные, молекулярно-массовые и термические свойства синтезированных полиимидов;
- способность к пленкообразованию новых полиимидов на кремниевых монокристаллических платформах и морфология тонких пленок ПИ методом сканирующей 2D эллипсометрии;
- вольтамперные характеристики модельных ячеек резистивной памяти на основе синтезированных полиимидов;

- механизмы ЭХВ в MeCN 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она и 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-он S,S-диоксида (предшественников пendants групп ПИ) методами 3D UV-Vis-NIR спектроскопии электрохимии и методом с применением оптического проводящего электрода (ОПЭ);
- электрохимическое восстановление ряда солей гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диметил(диэтил) тиоксантина.

Научная новизна исследований заключается в том, что:

- показано, что 2-{[бис(4-(нитро/амино)фенил)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-оны их S-оксиды и S,S-диоксиды обладают высокой термической устойчивостью, низкими потенциалами ЭХВ с сохранением одноэлектронной природы и обратимого характера первой стадии ЭХВ;
- в условиях ЭХВ в MeCN и ДМФ получен и охарактеризован методом ЭПР в сочетании с квантовохимическими DFT (PCM)- расчетами полный ряд долгоживущих АР вышеперечисленных соединений;
- синтезирован ряд новых электрохимически активных ПИ с пendants группами 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда и изучены их электрохимические, молекулярно-массовые, термические и электрохромные свойства. Продемонстрировано наличие дополнительного обратимого пика на вольтамперограммах (ВА) ПИ в восстановительной области потенциалов, вызванного переносом 2^x электронов на полимерную цепь. Дано объяснение отсутствия оптического спектра дианионного состояния пendants группы на основе 9*H*-тиоксантен-9-он S,S-диоксида при восстановительном электрохромном поведении соответствующего ПИ быстрым окислением дианионного состояния пendants группы с переносом электрона на акцепторный фрагмент основной цепи полимера. Для доказательства;
- впервые методами с применением ОПЭ и 3D UV-Vis-NIR изучено электрохромное поведение и механизмы ЭХВ 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она и его S,S-диоксида – прекурсоров пendants групп. Для описания кинетических профилей соответствующих спектроскопических поверхностей предложены кинетические модели Е- и ЕЕС-процессов, основанные на анализе полного заряда, прошедшего через спектроскопическую ячейку за время электролиза с циклической разверткой потенциала. Методом с применением ОПЭ впервые определены коэффициенты экстинкции соответствующих АР и в сочетании с данными кинетического анализа спектроскопических поверхностей показано, что скорость окисления дианиона

сульфонового производного намного больше скорости диспропорционирования соответствующего AP;

– Методом ЦВА впервые исследовано ЭХВ ряда солей гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диметил (диэтил) тиоксантения. Показано, что первая стадия ЭХВ катионов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диметил(диэтил)тиоксантения представляет собой одноэлектронный необратимый процесс с быстрым разрывом связи C-S, образованием соответствующих 9*H*-тиоксантен-9-онов, которые затем обратимо и одноэлектронного восстанавливается на второй стадии ЭХВ при более отрицательных потенциалах.

Практическая значимость

Основные результаты работы имеют прямую практическую значимость, которая заключается в возможности применения синтезированных новых полиимидов с пendantsными группами 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда в качестве диэлектрических слоев резистивных ЗУ. Показано что данные ПИ обладают набором необходимых характеристик: низкими потенциалами ЭХВ, обратимостью по отношению к переносу электрона, высокой термической стабильностью, хорошей способностью к пленкообразованию. В ходе работы были изготовлены модельные двумерные массивы ячеек резистивной памяти, которые показали способность к униполярному OFF→ON переключению с низким вольтажом. Полученные вольт-амперные характеристики модельных ЗУ обладают достаточно низким шумом.

Разработанные и изготовленные в процессе исследования устройства и отработанные методики проведения экспериментов, могут в дальнейшем помочь работникам НИОХ СО РАН при проведении спектроэлектрохимических экспериментов, которые в перспективе могут дать более весомый вклад в развитие органической электроники.

На защиту выносятся:

1. ЭХВ мономеров и их предшественников – 2-{[бис(4-(нитро/амино)фенил)аминаметил]-9*H*-тиоксантен-9-онов, S-оксида (динитродифениламинопроизводного) и S,S-диоксидов в MeCN и ДМФ. Электронное строение соответствующих AP, полученных на потенциале первой волны восстановления;
2. Синтез и исследования электрохимических, термических и молекулярно-массовых свойств полиимидов, содержащих в своей структуре пendantsные группы на основе 9*H*-тиоксантен-9-онов;

3. Электрохромные свойства новых ПИ. Отсутствие оптического спектра дианионного состояния пendantsкой группы на основе 9*H*-тиоксантен-9-он S,S-диоксида при ЭХВ соответствующего ПИ на высоких потенциалах. Объяснение этого эффекта быстрым окислением дианионного состояния пendantsкой группы с переносом электрона на основную цепь полимера;

4. 3D UV-Vis-NIR спектроскопические исследования, включая эксперименты с применением ОПЭ, 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она и его S,S-диоксида – прекурсоров пendantsких групп ПИ, модель описания кинетических профилей соответствующих спектроскопических поверхностей на основе анализа полного заряда, прошедшего за время макроэлектролиза, с учетом кинетики Е- и ЕЕС-процессов. Обоснование отсутствия полос оптического поглощения дианионного состояния 9*H*-тиоксантен-9-он S,S-диоксидной пendantsкой группы при восстановительном электрохромизме пленки соответствующего ПИ;

5. Механизм электрохимического восстановления ряда солей гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диметил(диэтил) тиоксантиена.

Личный вклад автора в работу

Автор лично принимал участие в постановке задач данной работы, обсуждении результатов и написании статей. Большая часть экспериментальной работы, описанной в диссертационной работе, проделана лично автором: синтез целевых полимеров, все измерения методом ЦВА, ЭПР-спектроскопии в сочетании со стационарным электролизом, а также термогравиметрические (ТГ) и 3D UV-Vis-NIR спектроскопические эксперименты. Автором лично выполнена постановка методики измерения коэффициентов экстинкции молекулярных ионов методом с применением ОПЭ, разработана и успешно апробирована специальная насадка для нанесения тонких слоев полимеров на кремниевые пластины и стеклянные ИТО-электроды методом центрифугирования в парах растворителя. Все описанные в работе квантовохимические расчеты выполнены лично автором.

Апробация работы. Результаты исследований, описанных в диссертации, докладывались на следующих конференциях:

- Конкурс молодых ученых НИОХ СО РАН 2016 года.
- Химия и химическая технология в XXI веке имени профессора Л.П. Кулёва. г. Томск 21 - 24 мая 2018 г (Заочное участие)

- Химия и химическая технология в XXI веке имени профессора Л.П. Кулёва. г. Томск
20 - 23 мая 2019 г

- International conference ORGEL-2019, 23-29 Sept., Novosibirsk, Russia, Book of abst. K-
10. page 33

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано **3** статьи в рецензируемых журналах и **4** тезиса докладов на международных и российских конференциях.

Объем Работы

Диссертационная работа включает в себя 6 глав, содержит выводы, список литературы в 123 наименования, включая 2 работы автора, 1 приложение, состоит из 137 страниц текста, 51 рисунка и 11 таблиц.

Финансовая поддержка работы

Работа получила финансовую поддержку РФФИ (проект 18-03-00596 «Электроактивные полимеры с пendantsными группами на основе гетероциклических халькоген содержащих соединений»), в котором автор являлся исполнителем проекта.

Благодарности.

Автор выражает глубокую признательность:

– своему научному руководителю д.х.н. зав. лаб. Леониду Анатольевичу Шундрину за всеобъемлющую помощь при подготовке данной работы;

– к.х.н., с.н.с. И.К. Шундриной (НПО СО РАН) за неоценимую помощь при подготовке данной диссертационной работы, за переданные опыт и знания в области химии и механофизики полимерных материалов;

– к.х.н., с.н.с. рук. ГОС НПО СО РАН Е.В. Карповой за квалифицированные консультации, оказанные при освоении работы на приборной базе ГОС, в частности на спектрофотометре HP Vectra VL, на котором были проведены спектроэлектрохимические эксперименты, представленные в работе;

– ст. лаборанту Н.И. Сагалаевой (НПО СО РАН) за помощь, оказанную при освоении работы на приборной базе ГОС и проведение большого количества необходимых анализов;

– к.х.н. И.Г. Иртеговой (НИОХ СО РАН) за помощь в освоении методик по проведению электрохимических и ЭПР экспериментов, а также некоторых программ для обработки результатов экспериментов;

– к.х.н. И.А. Оськиной (НИОХ СО РАН) за синтез и любезное предоставление ряда соединений - производных тиоксантен-9-она;

– к.х.н. И.В. Олейник (НИОХ СО РАН) за синтез мономеров для последующего синтеза **PI 3** и **PI 4**;

д.ф.-м.н., г.н.с. В.А. Гриценко (ИФП СО РАН) за ценные консультации в области физики полупроводников, а также любезно предоставленные материалы и приборы для проведения анализов по определению ВА характеристик модельных ячеек памяти;

– к.х.н., В.А. Кручинину (1958-2021) (ИФП СО РАН) за помощь в проведении эллипсометрических измерений образцов;

– аспиранту А.А. Гисматулину (ИФП СО РАН, НГУ) за помощь в проведении экспериментов на приборной базе лаборатории нанотехнологий Новосибирского государственного университета.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Краткая история

Разработка систем хранения информации в различных формах: цифры и буквы, обычно считается одним из наиболее важных этапов социальной эволюции в истории человечества, поскольку оно позволило передавать информацию из поколения в поколение. Самые простые формы появились не менее сорока тысяч лет назад в форме унарных систем счисления (счетные знаки). Однако настоящие алфавиты появились гораздо позже, около 4000 г. до н.э. в Месопотамии. Изобретение Йоханнесом Гутенбергом (1450) подвижной печатной машины рассматривается как еще один большой скачок, поскольку он позволил сделать относительно дешевое крупномасштабное дублирование информации. В настоящее время информация хранится в цифровом виде на двоичном языке, состоящем из нулей и единиц, то есть двоичных логических состояний. Теория быстрого развития в этой области восходит к 1940-м годам, начиная с первых компьютерных прототипов с внедренной памятью - Zuse3 (1942, Германия) и ENIAC (1946, США) - через запуск первых персональных компьютеров (1970-е годы) до нынешнего состояния, когда цифровая память находится почти в каждом электронном устройстве [1]. Недавние расчеты показали, что на данный момент в мире хранится около 44 зеттабайт информации или 44 триллиона гигабайт. Для сравнения на 2013 год эта цифра составляла 4.4 зеттабайта, мы наблюдаем 10 кратный рост за 7 лет и скорость этого роста не замедляется [2].

Впервые бистабильные резистивные переключения были описаны в 1968 году [3] Л.В. Грегором на тонких пленках поливинилбензола (ПВБ) зажатого между платиновым и свинцовыми электродами (Pt/ПВБ/Pb) и отмечено, что данный эффект открывает возможности для создания устройств памяти резистивного типа. В последующие несколько лет этот эффект был описан на примере других органических молекул. В 1969 году Жимански и коллеги [4] сообщили о бистабильных резистивных переключениях в тонких пленках тетрацена. В 1970 Слива и коллеги [5] сообщили об эффекте резистивного переключения в образцах на основе нескольких полимерных соединений. За этими исследованиями последовала целая серия работ, направленных на изучения эффекта переключения в органических пленках [6–10]. Многие из приведенных примеров эффектов памяти связаны с образованием нитевидной проводимости и показывают нестабильные характеристики, что не применимо для практического использования. Было показано, что эффект переключения для полиметилметакрилата, полиэтилметакрилата, полибутилметакрилата и полипропилена был предположительно связан с упорядочением

цепи за счет прикладываемого напряжения [11]. Эффекты переключения в тонких пленках поли-N-винилкарбазола (ПВК) были отнесены к процессам улавливания электрона, связанным с примесями в ПВК [12].

В 1977 году [13] был сделан первый доклад о металлической проводимости в «легированном» полиацетилене, за что в последствии в 2000 году была вручена Нобелевская премия [14]. Появление реальных устройств заняло время, несмотря на некоторые хорошо известные области применения проводящих материалов. В конце 1980х - начале 1990х годов, был исследован ряд полупроводниковых приборов на органической основе, к ним относятся: транзисторы [15], фотодиоды [16] и светодиоды [17]. Сегодня эти материалы и устройства нашли свое применение в технологиях и промышленности.

В 1980 году начались исследования, посвященные природе проводимости некоторых полимерных ферроэлектрических структур [18,19]. Ферроэлектрический материал может неоднократно переключаться между несколькими поляризованными состояниями, притом оставаться в поляризованном состоянии после снятия напряжения, проявляя свойства энергонезависимой памяти. В последние 20 лет этим органическим и полимерным материалам уделяется не малое внимание [20,21]. Небольшие органические молекулы могут быть повреждены во время обработки, связанной с изготовлением запоминающих устройств, из-за их низких температур кипения и низкой химической стойкости, также они требуют более сложной и дорогостоящей обработки, такой, как вакуумное испарение и осаждение [22]. Полимерные же материалы демонстрируют: высокую механическую и термическую стабильность, гибкость, легкость в обработке и хорошую масштабируемость. Кроме того, они могут изготавливаться в виде трехмерных (3D) многослойных структур [11,23–26], что позволит создавать устройства памяти высокой плотности.

1.2 Виды памяти

Основная цель запоминающего устройства - предоставить средства для хранения и доступа к двоичным цифровым последовательностям данных «1» и «0» в качестве одной из основных функций современных компьютеров. Электронное запоминающее устройство представляет собой полупроводниковый накопитель, который быстро реагирует на приложенное напряжение, компактен по размеру, и информация может считываться и записываться при соединении с центральным процессором. В обычной электронной памяти на основе кремния данные считываются на основе количества заряда, хранящегося в ячейках памяти. Органическое/полимерное запоминающее устройство

хранит данные совершенно другим способом, например, на основе различных состояний электропроводности (состояния ON и OFF) в ответ на приложенное электрическое напряжение. Органическая/полимерная электронная память, вероятно, не будет полной альтернативой, но, по крайней мере, важной дополнительной технологией к традиционной полупроводниковой памяти.

Сегодня на рынке доминируют два вида памяти, и у каждого вида своя область применения: энергозависимая динамическая оперативная память Dynamic Random Access Memory (DRAM) и энергонезависимая флэш-память (Flash memory). До недавнего времени доминировал третий тип памяти – это память на магнитных жестких дисках (HHD), но на данный момент эта технология отходит на второй план. За последние десятилетия в качестве гистерезисных элементов в ячейках памяти использовалось широкое разнообразие концепций органических и гибридных материалов, включая сопряженные полимеры, небольшие органические молекулы [27], гибридные материалы [28], халькогениды [29], тонкопленочные перовскиты [30], электромеханические переключатели [31], сегнетоэлектрические органические полимеры [32] и т.д. В зависимости от индивидуального функционального принципа эти материалы интегрируются в элементы памяти с использованием структуры транзисторного, диодного, конденсаторного или резисторного устройства, отображающего отдельную ячейку памяти.

В зависимости от типа устройства хранения электронная память может быть разделена на две основные категории: энергозависимая и энергонезависимая память. Энергозависимая память в конечном итоге теряет сохраненную информацию, если она не снабжается постоянным источником питания или периодически не обновляется импульсом (рис. 1).

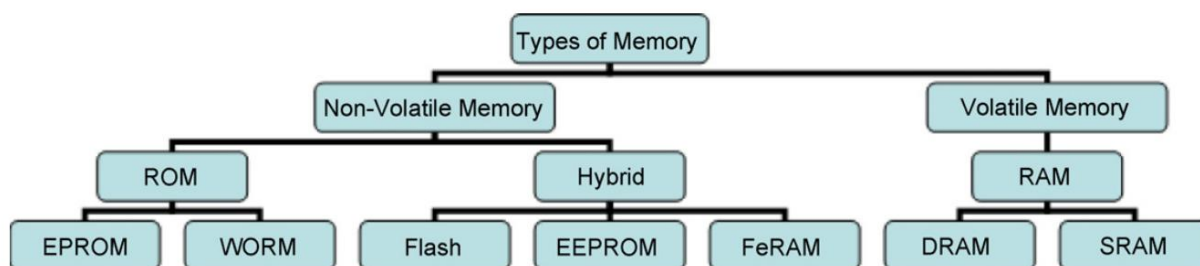


Рисунок 1 Виды запоминающих устройств [21]

Наиболее широко используемой формой первичного хранилища на сегодняшний момент является энергозависимая память. Как показано на рисунке 1, электронная память может быть дополнительно разделена на подкатегории: постоянное запоминающее

устройство (ПЗУ или ROM), гибридное запоминающее устройство (Flash) и ОЗУ (RAM). ПЗУ (ROM) программируется только на заводе; данные физически кодируются в схеме и не могут быть запрограммированы после изготовления. Гибридная память позволяет считывать и перезаписывать данные в любое время. ОЗУ (RAM) требует, чтобы хранимая информация периодически читалась и перезаписывалась или обновлялась, в противном случае данные будут потеряны. Среди этих типов электронной памяти: память с однократной записью и многократным чтением (WORM) [19], гибридная энергонезависимая и перезаписываемая (Flash) [33], статическая оперативная память (SRAM) [34] и динамическая оперативная память (DRAM) [35] – наиболее широко распространенные типы памяти для запоминающих устройств на полимерной основе. Запоминающее устройство WORM может использоваться для хранения архивных стандартов, баз данных и других массивных данных, где информация должна надежно храниться в течение длительного периода времени. Обычные CD-R, DVD±R или программируемые устройства только для чтения (PROM) являются примерами памяти WORM-типа. Flash-память – это еще один тип энергонезависимой электронной памяти. В отличие от памяти WORM, ее состояние может быть перепрограммировано, и имеется возможность записывать, считывать, стирать и сохранять информацию. Благодаря стабильности флэш-памяти ей не требуется питания или периодического обновления заряда для сохранения информации. DRAM – это тип энергозависимой оперативной памяти, в которой каждый бит данных хранится в отдельном конденсаторе интегральной схемы. Поскольку в реальных конденсаторах наблюдаются тенденции к утечке заряда, хранимые данные со временем исчезают, если устройство периодически не обновляется. Из-за этого требования периодического обновления – это энергозависимая и динамическая память. Энергозависимость, сверхбыстрое время доступа к данным и структурная простота дают высокую плотность записи и быстродействие, делая память DRAM основной памятью для большинства компьютеров. SRAM (Static RAM) – это другой тип энергозависимой памяти. Термин «статический» отличает его от «динамического» ОЗУ (DRAM), которое необходимо периодически обновлять. SRAM демонстрирует более длительный срок хранения остаточного объема данных, но он все еще нестабилен, и сохраненные данные в конечном итоге теряются, когда память остается в отключенном состоянии. SRAM быстрее и надежнее, чем более распространенный DRAM, но из-за высокой стоимости SRAM часто используется только как кэш-память. Параметры, важные для производительности ячейки памяти, включают время переключения (запись и стирание), отношение токов ON/OFF (или окно памяти), количество циклов чтения и способность удержания заряда или длительность хранения

информации. Время переключения влияет на скорость записи и доступа к хранимой информации, отношение токов ON/OFF определяет порядок ошибочного считывания во время работы устройства, причем более высокое значение необходимо для того, чтобы устройство функционировало с минимальной ошибкой чтения, в то время как число циклов чтения и время удержания связаны со стабильностью и надежностью устройств памяти. Для практических применений такие факторы как энергопотребление, стоимость, структурная простота, плотность упаковки, а также механическая жесткость и гибкость, имеют одинаковое значение при проектировании и изготовлении новых устройств памяти.

2 Память на полимерной основе

Поиск новых органических функциональных материалов для создания энергонезависимых запоминающих устройств – актуальнейшая задача последних 20 лет в области современной электроники. В этом направлении очень большое внимание уделяется развитию технологий энергонезависимых электронных запоминающих устройств «сэндвичевого» типа (рис. 2) на основе органических полимеров, в которых полимерный нанослой (20-300 нм) находится между двумя слоями проводника (электродами). Сопротивление полимерного слоя может быть изменено путем простого приложения импульса напряжения вдоль электродов (резистивное переключение).

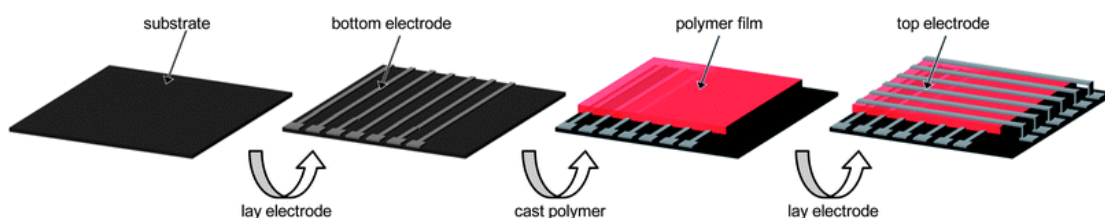


Рисунок 2 Схема производства запоминающего устройства на полимерной основе [36].

Принцип запоминания информации в резистивно-переключаемых запоминающих устройствах принципиально отличен от принципа запоминания, используемого в кремниевых устройствах памяти. Если в кремниевых полупроводниковых устройствах кодирование “0” и “1” определяется количеством заряда в элементарной ячейке памяти, то полимерные запоминающие устройства основаны на отклике устройства на приложенное напряжение в состоянии с высоким сопротивлением слоя (ON–состояние) или низким сопротивлением слоя (OFF–состояние). Переход в то или другое состояние не должен приводить к химической деструкции полимера. Основная проблема заключается в поиске оптимальных электроактивных полимерных структур с пendantsными группами разного строения, электрохимические свойства которых определяют низкий вольтаж ON/OFF

переключений устройств памяти, который не будет приводить к избыточному току в ячейке памяти и, следовательно, к ее перегреву и нестабильности работы. Пендантные группы для синтеза электрохимически активных полимеров должны обладать обратимостью по отношению к переносу электрона (одному из механизмов переноса заряда (ПЗ) при работе ячеек резистивной памяти). Ароматические полиимиды (ПИ) считаются одним из наиболее важных классов полимеров сочетающих в себе исключительные термические, механические, оптические и электрические свойства, обладающие химической стойкостью и стойкостью к растворителям [25,36]. Превосходное сочетание свойств делает их подходящими для различных применений, от конструкционных пластмасс в аэрокосмической промышленности до мембран и оптоэлектронных устройств. Однако ароматические полиимиды проявляют низкую растворимость в обычных органических растворителях из-за их высокой химической стойкости. Возможность изменения химической структуры ПИ дает потенциал для тонкой настройки их оптоэлектронных свойств и придания растворимости в органических растворителях. Таким образом, ПИ имеют возможность применения в широком спектре оптоэлектронных устройств, включая полимерные резистивные запоминающие устройства [21,25,37]. Запоминающее устройство на основе полиимидов отличается от полимерных устройств своими превосходными химическими и термическими свойствами, при этом сохраняя хорошую масштабируемость и технологичность.

2.2 Энергонезависимая память

2.2.1 Память WORM типа

WORM (Write Once Read Many times) – вид накопителей, допускающих однократную запись и многократное чтение. WORM-носители незаменимы для хранения архивных копий любой информации, а также при необходимости в защите от случайного или преднамеренного удаления. Сейчас значительный интерес исследователей сосредоточен вокруг резистивных WORM-модулей, использующих состояние с высоким сопротивлением носителя как «0» или «OFF-состояние» и с низким — как «1» или «ON-состояние». Переключение между этими состояниями возможно лишь однократно, что делает принципиально невозможной перезапись. Такой тип памяти до сих пор актуален, например, для реализации систем нефальсифицируемого электронного голосования, при создании медицинских и исторических архивов большой ёмкости или в качестве одноразовых меток. Одноразовые метки с очень низкой стоимостью — давно ожидаемый продукт на многих предприятиях торговли. Они позволяют полностью заменить голографические наклейки [38]. В частности, их можно применять вместо акцизных

марок, наклеивая на некоторые товары, такие как алкоголь и табачные изделия. Поскольку повторяемость кода практически исключена, то легче будет проконтролировать объемы производства, подлинность и качество товара. Они могут работать как метки с контактным или бесконтактным

фототехнике (для хранения снимков), в сложных игрушках – повсюду, где главное не скорость, а легкость применения, надежность и очень низкая стоимость.

За время исследований, направленных на поиск новых материалов было синтезировано большое количество различных полиимидных структур, например, ПИ **P1** (схема 1) с боковой гидроксильной группой в трифениламиноновом (ТРА) фрагменте [39]. Устройство со структурой ITO/**P1**/Al показало поведение памяти WORM-типа (рис. 3) с высоким соотношением токов ON/OFF до 10^6 , длительным временем удержания и низким пороговым напряжением. В частности, было обнаружено, что характеристики WORM сохраняются даже при высоких температурах до 150°C, демонстрируя высокую термическую стабильность устройств памяти на основе ПИ.

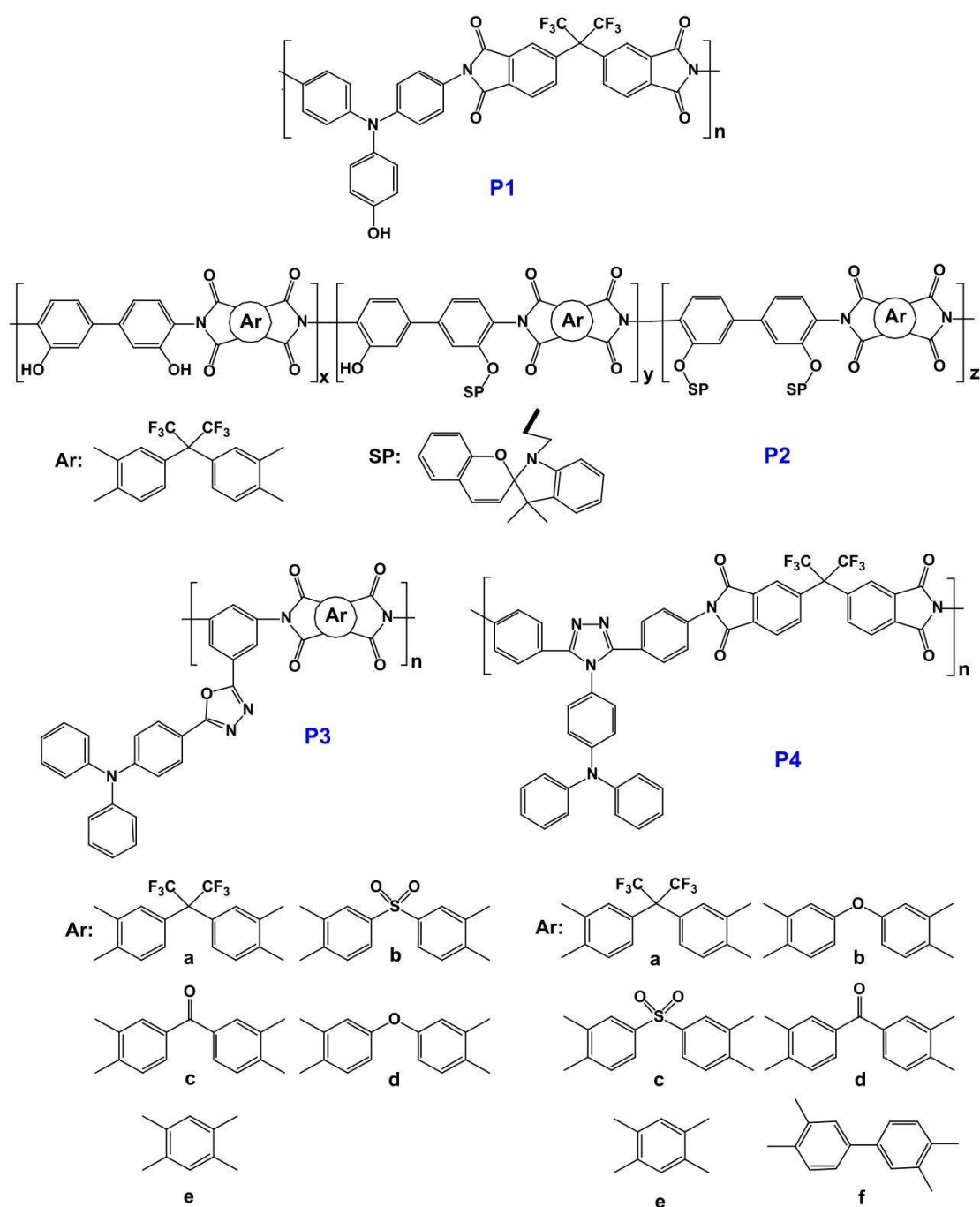


Схема 1 Химические структуры полиимидов, проявляющих характеристики *WORM* памяти.

Для данного вида памяти механизм ограниченного пространственным зарядом тока, является доминирующим, когда устройство находится в выключенном состоянии в соответствии с подобранными данными вольтамперных характеристик.

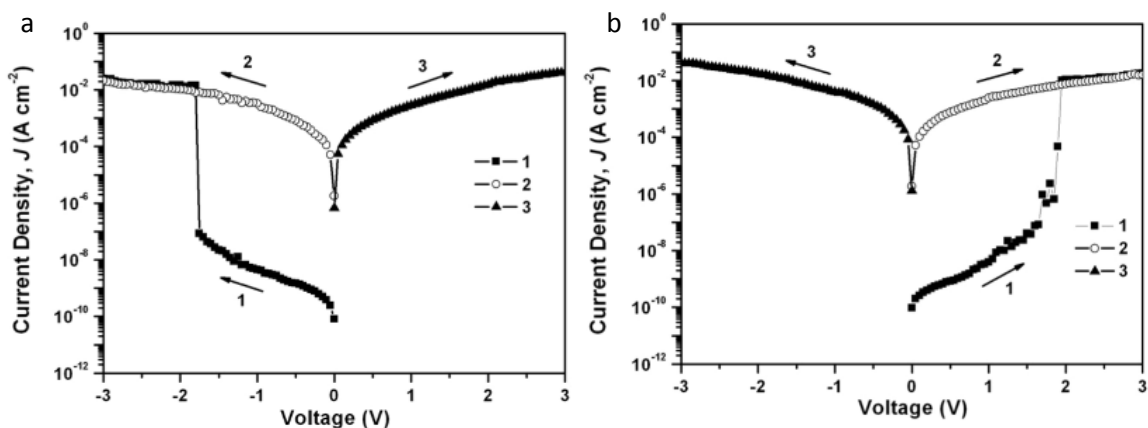


Рисунок 3 Вольтамперные характеристики памяти WORM-типа на основе **PI3a**, проявляющего бистабильные переключения (a) при $E = -1.8$ В (b) при $E = 1.8$ В [40].

Уровень тока включенного устройства не зависит от размера ячейки, что позволяет предположить, что электронный транспорт в устройстве связан с образованием нити проводимости внутри активного полимерного слоя. Как только нити проводимости сформированы, они работают как каналы, по которым протекают носители заряда посредством скачкообразного процесса (хоппинга), что приводит к “ON” состоянию. ПИ **P2** [41] с боковым спиропирановым фрагментом был разработан как функциональный материал из которого изготовили запоминающее устройство. Полимер с такими пendantsкими группами может переключаться как при подаче напряжения, так и оптически по очереди. Полиимид, содержащий спиропиран, может подвергаться фотохромным реакциям как в растворе, так и в твердой пленке, поэтому он может функционировать как оптический записывающий материал. Устройство Al/**P2**/Al проявляет поведение памяти WORM типа при соотношении токов ON/OFF около 10^4 . Эти свойства открывают возможность потенциального применения многорежимных запоминающих устройств с термостабильным полиимидом в качестве рабочей среды для хранения данных.

Группа Ванга [40] синтезировала серию функциональных ПИ **P3a–e** с различными фталимидными пendantsкими группами в качестве акцепторов электронов, демонстрирующих превосходную термическую стабильность и высокие температуры стеклования (T_g). Устройства памяти на основе тонких пленок **P3a** демонстрируют симметричное бистабильное поведение памяти WORM с пороговыми напряжениями переключения ± 1.8 В. В состояние ON устройство является энергонезависимым и может выдерживать постоянное напряжение -1 В в течение 6 часов и считывание 10^8 циклических импульсов в нормальных условиях. Такой механизм переключения можно

объяснить индуцированным электрическим полем переносом электронов от донорного ТРА фрагмента к акцепторному фталимидному фрагменту через оксадиазольный спейсер.

Была исследована серия ПИ **P4a-f**, содержащих ТРА-замещенные триазольные фрагменты [41]. Устройство на основе полимера **P4a** продемонстрировало WORM тип памяти с превосходными характеристиками, включая высокое отношение тока ON/OFF порядка 10^5 и хорошую стабильность. Согласно теоретическим расчетам, механизм памяти можно отнести к индуцированному электрическим полем конформационно-связанному переносу заряда. Фрагменты ТРА действуют как доноры электронов, а фталимидные части действуют как акцепторы электронов, связанные одинарной связью. Таким образом, связанный с конформационными изменениями процесс ПЗ может происходить под действием электрического поля. Закрученная молекулярная цепь с конформационной связью в состоянии ПЗ может привести к возникновению большого потенциального энергетического барьера для диссоциации комплексов ПЗ (КПЗ). В результате КПЗ стабилизируется, а состояние высокой проводимости (ON) сохраняется. После формирования состояния с высокой проводимостью носители могут двигаться в обоих направлениях. Таким образом, обратный потенциал такой же величины не вернет устройство в состояние с низкой проводимостью.

2.2.2 Память FLASH-типа

Конденсаторы могут накапливать заряды на двух параллельных пластинчатых электродах под действием приложенного электрического поля. В зависимости от количества заряда, хранящегося в ячейке, уровень битов («0» или «1») может быть закодирован соответствующим образом. Когда среда между электродами является просто диэлектриком, накопленный заряд в конечном итоге будет потерян [42]. Таким образом, DRAM память, в которой используется диэлектрический конденсатор, является энергозависимой памятью, и информация, хранящаяся в ячейке памяти DRAM, в конечном итоге исчезает, если заряд конденсатора не обновляется периодически. С другой стороны, если среда является сегнетоэлектрической по своей природе, то может поддерживаться постоянная электрическая поляризация и может быть достигнуто более длительное время удерживания. Сегнетоэлектрический материал может поддерживать постоянную электрическую поляризацию, которую можно многократно переключать между двумя стабильными состояниями с помощью внешнего электрического поля. Таким образом, память на основе сегнетоэлектрических конденсаторов (FeRAM) является энергонезависимой памятью [20]. FeRAM не требует периодического обновления и сохраняет свои данные в случае сбоя питания. Органические и полимерные

сегнетоэлектрические материалы могут быть использованы, как в качестве DRAM памяти, так и обычной FeRAM или Flash [43–47].

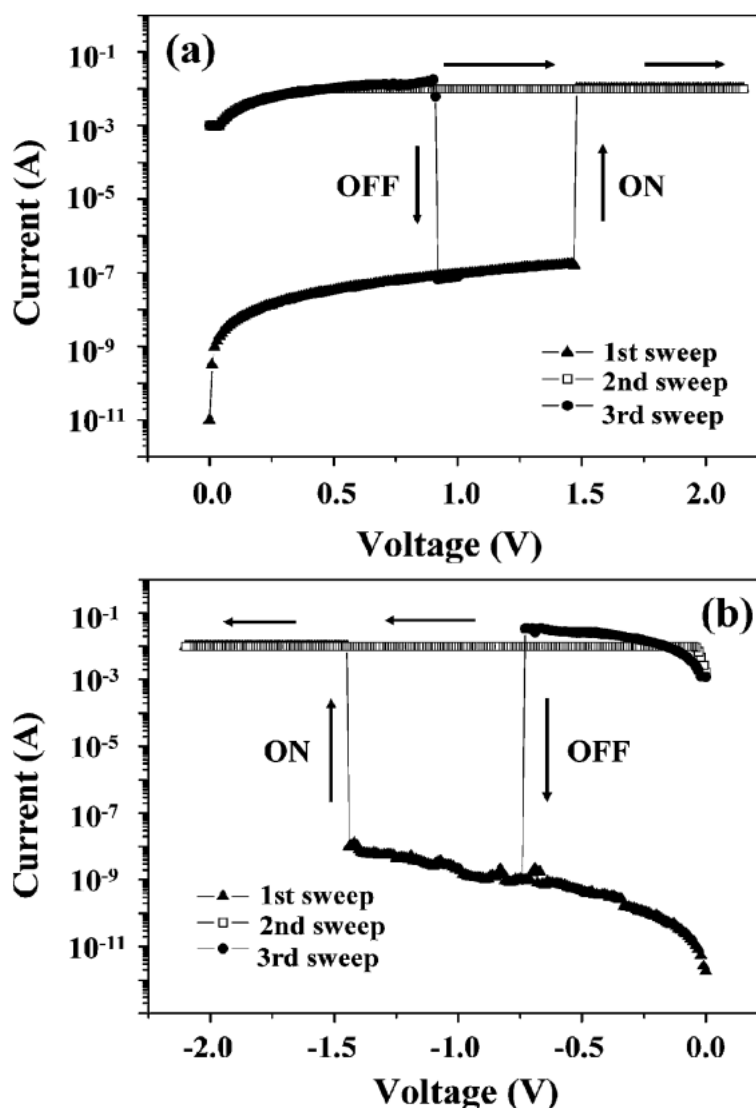


Рисунок 4. Бистабильные вольтамперные характеристики памяти Flash типа на основе P5 [48]

По некоторым оценкам, удельный объем такой полимерной памяти, отнесенный к одному квадратному сантиметру площади, может быть в 20 раз больше, чем у обычной флэш-памяти. Благодаря возможности формировать многослойные 3D-структуры [23–26] полимерной памяти обеспечивается ранее не достижимая плотность записи информации. Объем полимерной памяти размером с кредитную карту эквивалентен объему 400 тыс. CD-дисков. Увеличение емкости памяти за счет нанесения дополнительных полимерных пленок не влечет за собой существенного роста потребляемой мощности.

За счет изменения переносящих дырки и электронодонорных фрагментов, было синтезировано четыре производных ПИ, содержащих дифенилкарбамилокси- (**P5**) [48], дифениламинобензилиденилимино- (**P6**) [49] и карбазольный фрагменты (**P7** и **P8** [50]) в боковых цепях, были описаны как ПИ пригодные для применения в перезаписываемых устройствах памяти (схема 2). Например, **P5** демонстрирует высокое отношение токов ON/OFF до 10^9 (рис. 4), низкое энергопотребление и длительное время удерживания как в состоянии ON, так и в состоянии OFF [48]. Наблюдаемое поведение перезаписываемой памяти для **P6** связано с эмиссией Шоттки и образованием локальной нити проводимости [49]. Для полимера **P7** нитевидный механизм был продемонстрирован методом атомно-силовой микроскопии *in situ* [50]. Запоминающее устройство на основе **P8** демонстрирует превосходное униполярное переключение при включении и выключении с очень низким энергопотреблением и высоким отношением тока ON/OFF до 10^{11} [51].

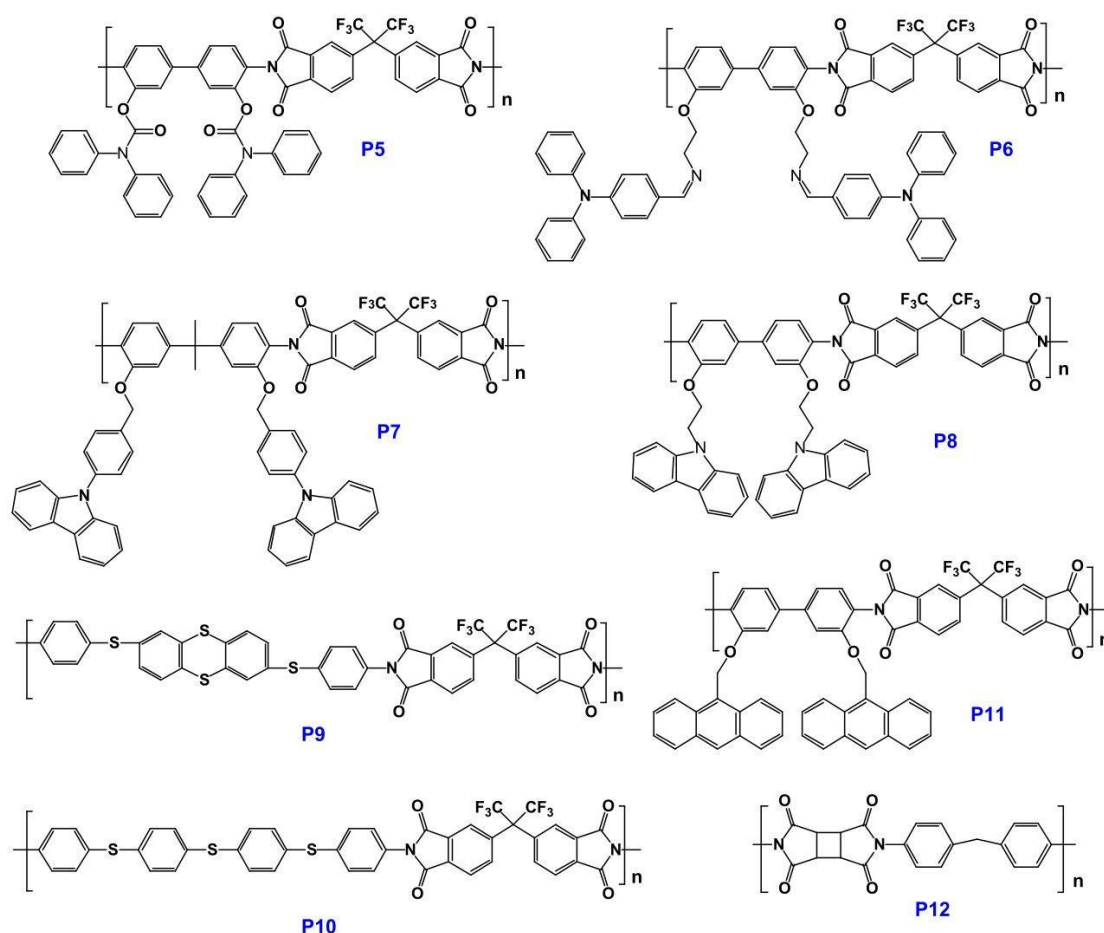


Схема 2 Структурные формулы полиимидов проявляющих характеристики Flash памяти

В исследовании [52] было показано, что в основную цепь производных ПИ могут быть введены фрагменты, переносящие дырки и электронодонорные группы, такие, как серосодержащие, трифениламиновые и фенильные группы. Богатые электронами серосодержащие группы обычно имеют высокие дипольные моменты, а также хорошие

электронодонирующие и переносящие заряд характеристики. Два серосодержащих ПИ **P9** и **P10** с 2,7-бис(фениленсульфанил)тиантеном (APTT) и 4,4'-тиобис(п-фениленсульфанил) (SDA) фрагментами в основных цепях полимеров были синтезированы для создания устройств памяти. Запоминающие устройства ITO/**P9,P10**/Al показали характеристики энергонезависимой флэш-памяти с низкими пороговыми напряжениями включения 1.5 В (**P9**) и 2.5 В (**P10**). Отношение тока ON/OFF устройств составляло около 10^4 . Согласно теоретическому анализу, индуцированный полем механизм ПЗ между APTT/3SDA и 6FDA-фрагментами может быть использован для объяснения характеристик памяти этих полимеров. Высокие дипольные моменты **P9** и **P10** приводят к образованию стабильного КПЗ даже после отключения напряжения; таким образом, состояние ON этих устройств все еще может быть сохранено. Обратное напряжение, приложенное к **P9** или **P10**, может разрушить КПЗ и вернуть их в состояние OFF, что приведет к поведению Flash-памяти. В 2011 году [53] сообщили о ПИ **P11** с антраценовой пendantsкой группой в качестве переносящего дырки и электронодонорного фрагмента. Этот полимер растворим в обычных растворителях, и высококачественные тонкие пленки нанометрового размера с высокой термической стабильностью и стабильностью размеров могут быть легко изготовлены посредством центрифугирования и последующей сушки. Устройство памяти со структурой Al/**P11**/Al демонстрирует отличное энергонезависимое и перезаписываемое биполярное и униполярное переключение в очень небольшом диапазоне напряжений менее ± 2 В с высоким коэффициентом отношения токов ON/OFF до 10^7 . Это устройство можно многократно записывать, читать и стирать, имеет долговременную надежность хранения информации в нормальных условиях, а также при высоких температурах до 200°C. Кроме того, полимер, подобный **P11**, без антраценового звена, не проявляет электрически бистабильных характеристик. Следовательно, как антраценовые фрагменты, действующие как центры захвата дырок, так и фталимидные фрагменты как центры захвата электронов в полимере **P11**, играют ключевую роль в свойствах электрического переключения.

Не так давно сообщили о ПИ **P12** [54], содержащем донор и акцептор электронов в своей структуре, который продемонстрировал эффект энергонезависимой памяти. ПИ **P12** демонстрирует асимметричное биполярное переключение с высоким отношением токов ON/OFF порядка 10^5 . Механизм переключения слоя **P12** можно объяснить образованием и диссоциацией КПЗ. При приложении положительного напряжения донор и акцептор электронов взаимодействуют посредством переноса электронов с образованием проводящего КПЗ. Напротив, при приложении противоположного напряжения проводящий КПЗ диссоциирует, и устройство возвращается в исходное состояние с

низкой проводимостью. Коммутационные свойства **P12** оказались связаны с толщиной слоя **P12**. С увеличением толщины слоя **P12** соотношение тока ON/OFF увеличивается. Кроме того, активная область сильно влияет на устойчивость устройства. То есть устройство **P12** небольшого размера демонстрирует лучшую стабильность, чем устройство большого размера. Более того, было обнаружено, что длины молекулярных цепочек ПИ определяют способность электронной проводимости в состояниях с низкой и высокой проводимостью, влияя на свойства переключения. Следовательно, длина молекулярной цепи также является важным вопросом для исследования памяти ПИ.

3. Механизмы памяти в устройствах на основе полимеров

Необходимо досконально изучить поведение полимерной памяти, чтобы разработать полимеры с наилучшими характеристиками и использовать их в производстве современных запоминающих устройств с высокой плотностью записи. В частности, важно точное понимание различных механизмов переключения. Понимание механизмов переключения полимерных устройств, усложняются, потому что на свойства полимера влияет множество факторов, в том числе и архитектура устройства памяти. Существенными факторами являются уровни энергий молекулярных орбиталей, ширина запрещенной зоны, наличие электронодонорной/акцепторной группы и их соотношение, энергия сродства к электрону, морфология и ориентация их изменения в приложенном электрическом поле, способность улавливания заряда и его количество, стабилизация захваченных зарядов, мобильные заряды и их количество, КПЗ, толщина полимерного слоя, работа выхода электрода, межфазный контакт, напряженность электрического поля (напряжение и ток) и направление развертки напряжения. Таким образом, несмотря на многочисленные исследования механизмов переключения полимерных запоминающих устройств, абсолютно необходимо больше исследований, чтобы прийти к окончательному выводу о механизмах переключения. Сообщалось о нескольких механизмах переключения для полимерных запоминающих устройств: омическая проводимость, проводимость Шоттки, термоэлектронная проводимость, ограниченный пространственным зарядом ток, прыжковая проводимость, туннельная проводимость, локальная нитевидная проводимость (которая аналогична прыжковой проводимости по своему физическому значению), КПЗ, проводимость при изменении конформации [21,22,36,44,45,53,55–58,59–61]. Уровни тока полимерных запоминающих устройств во включенном состоянии относительно высоки, причем изменение напряжения простое: течение тока (поток мобильных зарядов) в основном происходит во включенном состоянии. Механизм омической проводимости кажется подходящим для объяснения вольтамперного поведения в ON состояний. Другие

механизмы проводимости были предложены для объяснения зависимости тока от напряжения для OFF состояний. Уровни тока в OFF состоянии намного ниже, чем уровни в ON состоянии, и не имеют простой связи с напряжением переключения. Фактически, для полимеров в выключенном состоянии под действием электрического поля могут возникать различные электрические явления, включая инжекцию заряда (дырки, электрона или и того, и другого) из электродов и зарядовых ловушек, при этом поток заряда относительно меньше, чем у захваченных зарядов. В целом, для лучшего понимания эти механизмы необходимо разделить на отдельные факторы, связанные с явлением переключения.

Механизмы переключения (например, локальная нитевидная (то есть прыжковая) проводимость, туннельная проводимость, ПЗ и изменение конформации) были предложены в качестве объяснения явлений электрического переключения на молекулярном уровне [21,22,25,36,44,45,53,55–57,59–63].

3.1 Перенос заряда

Перенос заряда (ПЗ) можно определить как процесс частичной передачи электронного заряда от донорного (**D**) к акцепторному фрагменту (**A**) электронов в системе **D–A** путем приложения подходящего напряжения, что может привести к резкому увеличению электропроводности [64]. Чтобы лучше понять и объяснить механизм переключения и механизм ПЗ, можно использовать несколько методов исследования таких, как расчеты по теории функционала плотности (DFT), спектроскопию в УФ/видимом диапазоне/ближнем ИК (UV-Vis-NIR), флуоресцентную спектроскопию *in situ* и исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа [44,65–67]. ПЗ чаще всего встречается в полимерах с **D–A** структурой [68,69]. Поведение памяти на основе **D–A** полимера может быть настроено путем модификации структуры полимера. Подбором электроннодонорной **D**- и электронноакцепторной **A**- части полимеров можно добиться различных характеристик памяти [70]. Сильный дипольный момент в полимере также полезен для поддержания проводящего КПЗ, обычно приводящего к энергонезависимому поведению. В противном случае, если дипольный момент недостаточно велик, КПЗ не будет стабильным после снятия электрического напряжения, и будет наблюдаться энергозависимое поведение запоминающего устройства.

Механизм проводимости вследствие ПЗ был предложен для некоторых полимеров, которые проявляют резистивное поведение памяти [68,69]. ПЗ имеет место в электроннодонорных и акцепторных комплексах и определяется как частичный перенос электронного заряда от донорной части к акцепторной. Механизм ПЗ основан на

индуцированном электрическом полем переносе заряда от ВЗМО электронодонорного фрагмента НВМО электроноакцепторного фрагмента. Энергия НВМО играет важную роль в стабилизации КПЗ. Поскольку КПЗ является метастабильным состоянием, более низкий уровень энергии НВМО обеспечивает более стабильное состояние КПЗ. Серия функциональных ПИ [68] **P13** была синтезирована с различными диангидридами (Схема 3), такими как оксидифталевый диангидрид (ODPA), гексафторизопропилбис(фталевый диангидрид) (6FDA), 3,3',4,4'-дифенилсульфон тетракарбоновойдиангидрид (DSDA), пиромелитовый диангидрид (PMDA) и диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (NPDA). По мере увеличения способности ПИ к отводу электронов (пониженного уровня энергии НВМО) время удерживания соответствующего запоминающего устройства увеличивается, что приводит к изменению результирующих свойств памяти от DRAM к SRAM и WORM поведению. Уровень энергии ВЗМО играет еще одну важную роль в стабилизации КПЗ. Были исследованы **P14**, **P13** и **P15** [45] с различными электроно-донорными характеристиками. С увеличением электронодонорной способности в ряду **P14<P13<P15** время удерживания ячейки памяти в ON состоянии увеличивается. Например, ПИ с диангидридом 6FI обладают свойствами DRAM только для **P13-6FDA** и **P14-6FDA**, в то время как **P15-6FDA** проявляет SRAM-поведение.. Следовательно, с помощью простой вариации химической структуры можно легко достичь настраиваемого поведения памяти с различным временем удерживания. Информация об уровнях ВЗМО и НВМО в полимерах, как правило, получается экспериментально. Некоторые расчеты уровней ВЗМО и НВМО электронодонорных и -акцепторных единиц можно выполнить с использованием метода DFT. Однако моделирование методом DFT не дает прямых доказательств механизма ПЗ переключения тока и лишь подтверждает только экспериментально измеренные общие уровни ВЗМО и НВМО полимера. Такой перенос заряда может быть благоприятным в одинарных π -сопряженных полимерах, содержащих электронодонорные и акцепторные фрагменты, или в полимерах, состоящих из чередующихся электронодонорных/акцепторных фрагментов, но не в несопряженных полимерах, содержащих только электронодонорные фрагменты, только электроноакцепторные фрагменты или оба фрагмента на большом расстоянии друг от друга. Кроме того, даже когда перенос заряда возможен в отдельных π -сопряженных полимерах, он может быть ограничен очень короткими длинами или расстояниями. Заряды могут подвергаться рекомбинации, что снижает характеристики памяти.

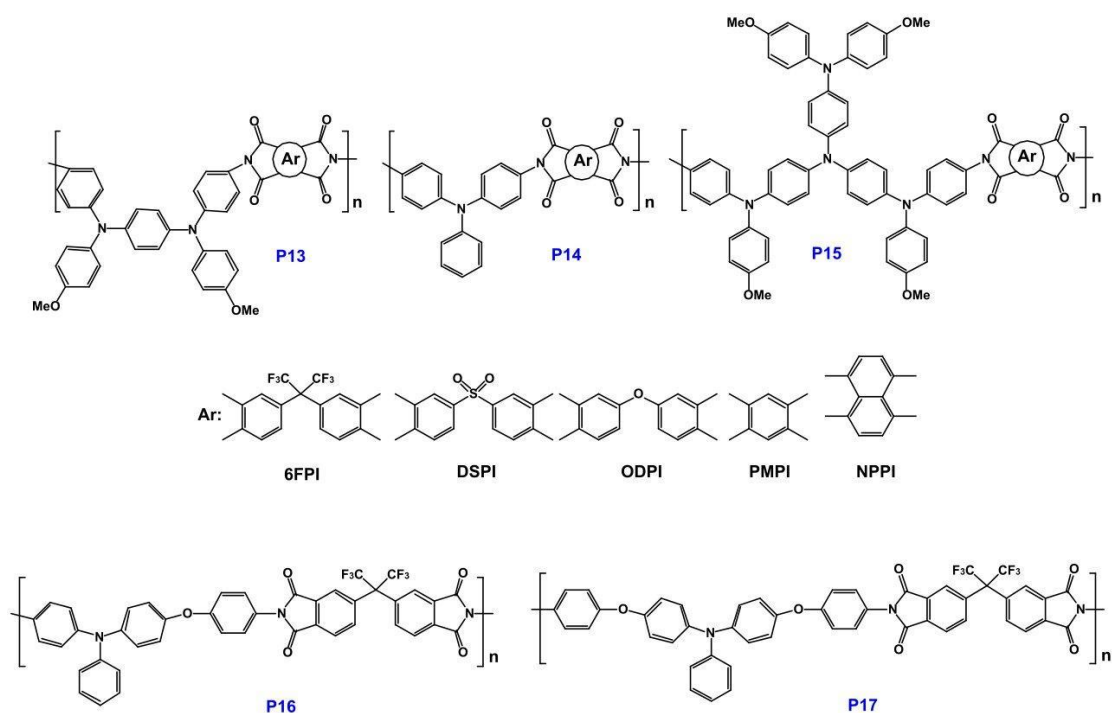


Схема 3 Структурные формулы полиимидов **P13-P17**

3.2 Конформационные изменения

Механизм изменения конформации также был предложен для объяснения поведения полимерных запоминающих устройств [71–73]. Как обсуждалось выше, запоминающие полимеры состоят из электронодонорных и/или электроноакцепторных электроактивных хромофоров в составе основной цепи полимера и/или в качестве пendants группы. Когда к полимерному слою запоминающего устройства прикладывают электрическое поле, такие электроактивные хромофорные единицы могут реагировать на электрическое поле и частично или полностью вызывать изменения конформации внутри полимерной цепи, которые положительно или отрицательно влияют на поведение памяти. Таким образом, индуцированные электрическим полем конформационные изменения в полимерном слое являются еще одним вкладом, который следует учитывать для понимания механизма памяти полимерного ЗУ. Кроме того, нет экспериментальных доказательств того, что изменение конформации само по себе является механизмом электрического переключения.

Чтобы исследовать эффект связи между донором ТРА и акцептором 6FDA, [74] было изучено два ПИ, **P16** и **P17**, состоящих из электронодонорного 4-амино-4'-(п-аминофенокси) трифениламина (ААРТ) или 4,4'-бис(п-аминофенокси)-трифениламин (АРТ) (Схема 3). Соответствующие устройства памяти демонстрировали поведение

динамической памяти с произвольным доступом DRAM и статической памяти с произвольным доступом SRAM соответственно. Различие в конформации сцепления также играет важную роль в свойствах DRAM и SRAM **P16** и **P17**. Так, согласно теоретическим расчетам, двойная фенокси-связь у **P17** приводит к более скрученной конформации в отличие от монозамещенного **P16**. Как следствие, создается потенциальный барьер для задержки обратного процесса ПЗ электрическим полем, что приведет к характеристикам SRAM.

3.3 Нитевидная проводимость

Когда ток в состоянии «ON» сильно локализован в небольшой области запоминающего устройства, это явление называется «нитевидной» проводимостью. Было высказано предположение, что нитевидная проводимость ограничивается возникающим физическим повреждением устройства резистивной памяти. В полимерных резистивных запоминающих устройствах наблюдается два типа нитевидной проводимости, и сформированные «нити проводимости» можно наблюдать под оптическим микроскопом или сканирующим электронным микроскопом [6]. Один тип связан с образованием богатых углеродом нитей в следствии локальной деградации полимерных пленок [9,37]. Другой тип связан с образованием «металлоподобных» нитей проводимости, которые возникают в результате миграции электронов через полимерные пленки [75,76]. Образование «металлоподобных» нитей характерно для полимеров, имеющих в своем составе комплексы металлов и π -сопряженных полимеров, которые могут связываться с ионами металлов, независимо от положения места связывания (боковая цепь или основная цепь) [21,77]. Нитевидный механизм проводимости часто предлагается для объяснения явления переключения, наблюдаемого во множестве полимерных устройств памяти.

3.4 Эффект сопряжения

Введение цепного блока с протяженной системой сопряженных π -связей или блока с высоким сродством к электрону – простой и эффективный метод разработки ПИ с характеристиками энергонезависимой памяти [78]. Например, введение небольшого количества периленбисимида (ПБИ) (5 мол. %) резко изменяет свойства памяти с энергозависимого DRAM на энергонезависимый тип WORM (случай **P18**), что связано с разделенным зарядом, то есть анион-радикалом, который стабилизируется высокой степенью сопряжения и, следовательно, высоким сродством к электрону ПБИ.

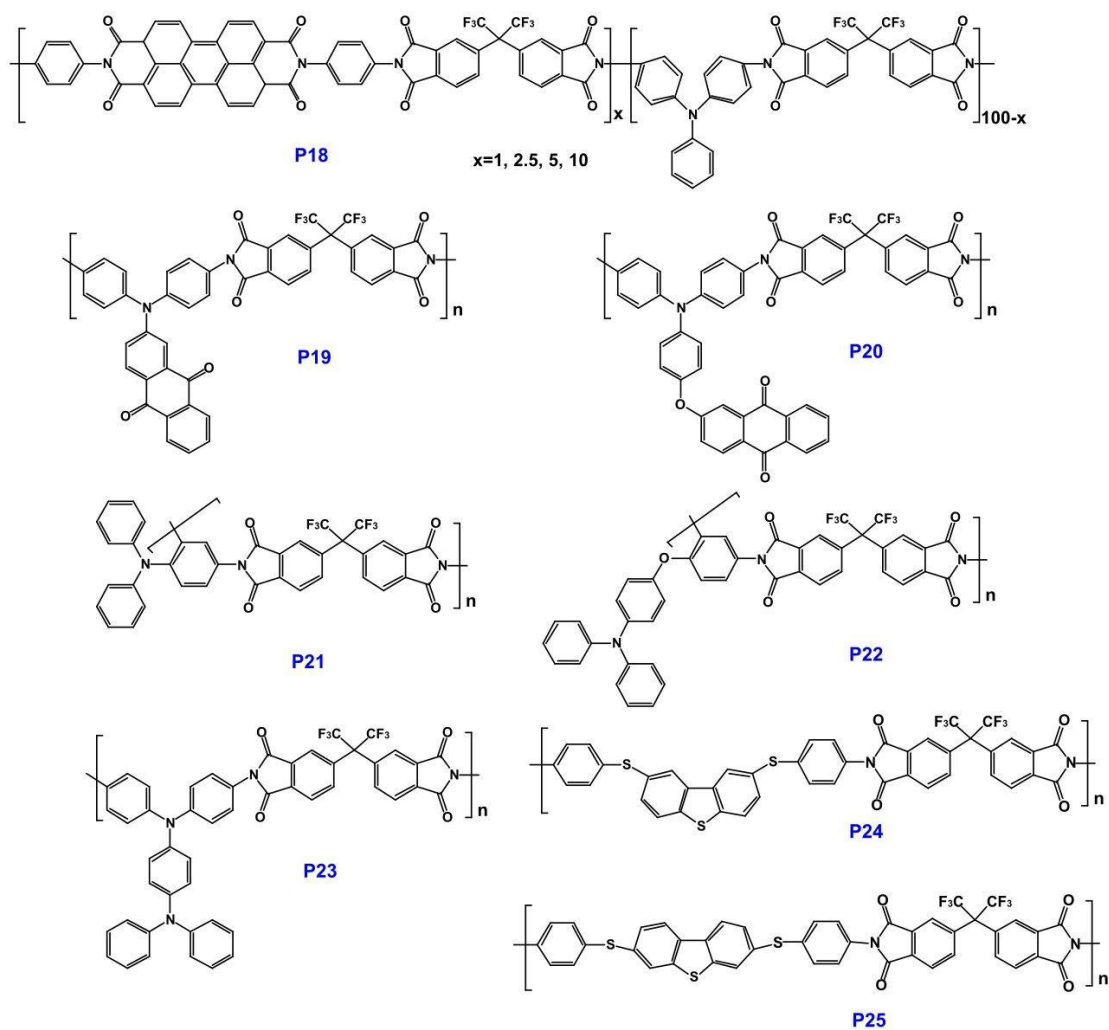


Схема 4 Структурные формулы полиимидов **P18-P25**

Сообщалось о двух ароматических ПИ на основе ТРА (**P19** и **P20**) [79], содержащих антрахиноновую группу, которая была непосредственно присоединена или включена через эфирные связи в основную цепь в качестве электроноакцепторной пendantsкой группы, и эти ПИ были использованы для сравнения поведения памяти (схема 4). Оба ПИ показали отличную термическую стабильность и высокую температуру стеклования. Устройства памяти с конфигурацией ITO/**P19**/Al демонстрируют отличные характеристики энергозависимой памяти DRAM, в то время как устройство ITO/**P20**/Al демонстрирует свойства энергозависимой памяти SRAM. Таким образом, результаты показали, что изолированная система **D–A** может эффективно увеличивать время удерживания устройства памяти. Коэффициенты ON/OFF этих запоминающих устройств составляют до 10^9 . Результаты теоретического анализа показывают, что механизм ПЗ может быть использован для объяснения характеристик памяти этих ПИ, а также был продемонстрирован эффект связи между донором и акцептором.

Два полиимида, **P21** и **P22**, синтезированные на основе N-(2,4-диаминофенил)-N, N-дифениламина (DAT) или N-(4-(2',4'-диаминофенокси)фенил)-N,N-дифениламина (DAPT) и 6FDA были исследованы с целью выяснения структурного влияния на свойства соответствующих устройств памяти [80]. Устройство памяти на основе **P21** показало нестабильное энергозависимое поведение, в то время как устройство на основе **P22** с более громоздким донорным блоком продемонстрировало стабильные характеристики энергонезависимой флэш-памяти с длительным временем хранения информации (более 10^4 с). Теоретическое моделирование, основанное на DFT расчетах, показало, что более четкое разделение зарядов между основными состояниями ПЗ привело к очень стабильному поведению памяти. Показано, что **P22** имеет сильно скрученную конформацию по сравнению с **P21** в основном состоянии, и более высокое значение двугранного угла между донорными и акцепторными единицами, которое вызвано ПЗ, что в итоге привело к энергонезависимости устройства памяти.

3.5 Влияние толщины

При создании электронных устройств важным параметром является толщина и равномерность полимерного слоя. Разность толщин полимерного слоя в устройстве памяти приведет к его нестабильной работе и отличиям в вольтамперных характеристиках ячеек памяти в одном устройстве, что неприемлемо при создании электронных устройств.

Например, для полимера **P23** (схема 4), толщина пленки может влиять на поведение памяти [22]. Она демонстрирует отличные характеристики памяти WORM для пленок с толщиной в диапазоне 34–74 нм, что может быть связано с образованием стабильных локальных нитей проводимости. Тем не менее, **P23** показывает характеристики памяти DRAM при толщине пленки 100 нм, а отношение токов ON/OFF устройств DRAM достигает 10^{11} . Это связано с тем, что слишком толстые пленки не могут демонстрировать стабильное локальное образование нитей проводимости, которые отвечают за характеристики памяти DRAM.

Помимо ТРА, богатые электронами серосодержащие группы также могут действовать как доноры заряда [21]. Сообщалось о двух полиимидах **P24** и **P25**, состоящих из чередующихся электронодонорных 2,8- или 3,7-фениленсульфанил-замещенного дибензотиофена и электроноакцепторных фталимидных фрагментов для создания высокопроизводительных запоминающих устройств [81]. Устройство с конфигурацией ИТО/ПИ/Al показало характеристики мультимемории, изменяющиеся от протекания омического тока с высокой проводимостью до энергонезависимого отрицательного дифференциального сопротивления, DRAM памяти и изолятора с толщинами пленок 12,

20, 25 и 45 нм соответственно. Устройство с ПИ пленкой 25 нм показало воспроизводимые характеристики DRAM с высоким соотношением токов ON/OFF (более 10^8).

4 Молекулярный дизайн полимеров

Для резистивных запоминающих устройств операция записи выполняется путем подачи напряжения смещения или импульса на устройство, что приводит к переключению между состояниями с высоким сопротивлением OFF и состояниями с низким сопротивлением ON. Устройства памяти демонстрируют поведение энергонезависимой и энергозависимой памяти в зависимости от того, требуется ли электроэнергия для поддержания заданного состояния (состояние ON) или нет. Свойства памяти можно настроить несколькими способами; путем изменения донора или акцептора электронов для функциональных полимеров донорно-акцепторного типа, использованием структур с различным сопряжением, изменениями конформаций полимера и изменением толщины пленки активного полимерного слоя внутри устройств [58,68,81].

4.1 Электронодонорные пendantsкие группы

Электронодонорные фрагменты, такие как антрацен, дифениламинокарбазол, ферроцен и 3',4',5'-трифторбифенильные фрагменты, могут быть введены в боковую цепь полиимидов для получения перезаписываемой памяти.

Путем введения антрацена боковую цепь в качестве электронодонорной пendantsкой группы, переносящей дырки, был синтезирован полиимид **P11** (схема 2) [53]. Этот полимер растворим в обычных растворителях, и тонкие наноразмерные пленки высокого качества с превосходной термостабильностью и стабильностью размеров могут быть легко изготовлены с помощью метода центрифугирования (spin-coating) и последующей сушки. Устройство памяти со структурой Al/**P11**/Al демонстрирует превосходное энергонезависимое и перезаписываемое биполярное и униполярное переключение в очень небольшом диапазоне напряжений менее ± 2 В с высоким отношением токов ON/OFF до 10^7 . Путем подгонки ВА характеристик для состояний ON/OFF, механизм памяти устройства может быть привязан к проводимости, ограниченной пространственным зарядом и/или ловушкой электронов с формированием локальных нитей проводимости. Кроме того, было продемонстрировано, что ЗУ на основе полимера, имеющего основную цепь аналогичную **P11** и не содержащего антраценовых фрагментов, не обладает электрически бистабильными характеристиками [49]. Следовательно, как антраценовые фрагменты, действующие как центры захвата дырок, так и фталимидные фрагменты в

качестве участков захвата электронов, играют ключевую роль в наблюдаемых свойствах электрического переключения полимера **P11**.

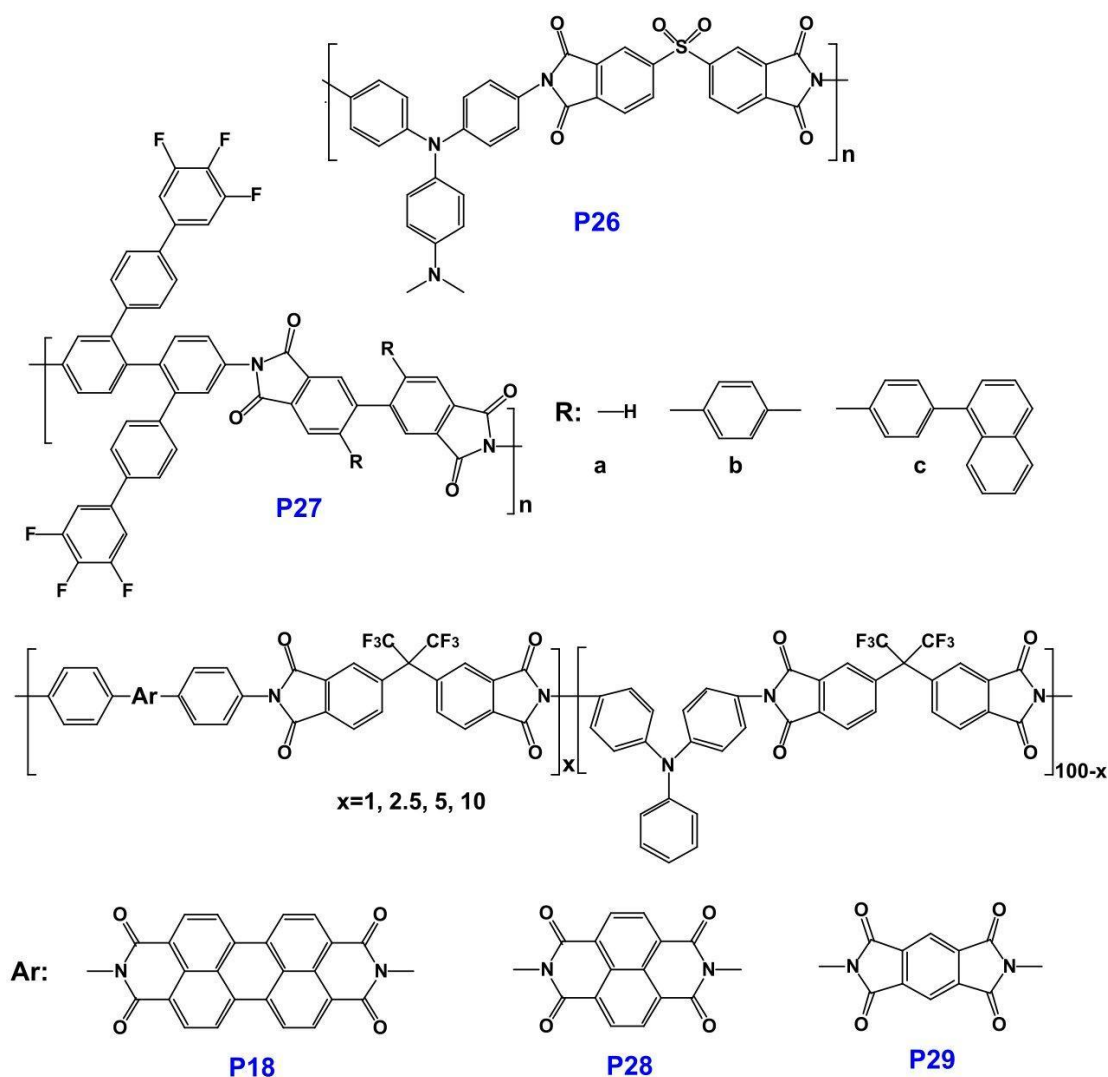


Схема 5 Структурные формулы полиимидов **P26-P29**

Аналогичным образом, путем вариации структуры переносящих дырки пendants групп были синтезированы четыре ПИ, **P5-P8** (схема 2) [48–51], продемонстрировавшие высокое отношение тока ON/OFF переключений (до 10^9), низкое энергопотребление и длительное время удержания ЗУ как во включенном, так и в выключенном состоянии.

Наблюдаемое поведение перезаписываемой памяти для **P6** связано с эмиссией Шоттки и локальным образованием нитей проводимости [49]. Для полимера **P7**, нитевидный механизм проводимости был доказан методом проводящей атомно-силовой микроскопии *in situ* [50]. Устройство памяти на базе ПИ **P8** продемонстрировало превосходное униполярное переключение с очень низким энергопотреблением и высоким окном памяти (до 10^{11}) [51].

4.2 Полиимиды, содержащие электронодонорные части в основных цепях

Электронодонорные группы, переносящие дырки, такие как серосодержащие гетероциклы, трифениламинные и фенильные группы, также могут быть введены в основную цепь полиимидов. Богатые электронами серосодержащие группы обычно имеют высокие дипольные моменты, а также хорошие электронодонорные и зарядовые характеристики. Два полимера **P9** и **P10** (схема 2), содержащие 2,7-бис(фениленсульфанил) тиантрен (APTT) и 4,4'-тио-бис(п-фениленсульфанил) (SDA) части в основной цепи полимеров были синтезированы для применения в качестве материалов для запоминающих устройств [52]. Запоминающие устройства с конфигурацией ИТО/ПИ/АI показали характеристики энергонезависимой флэш-памяти с низкими пороговыми напряжениями включения 1.5 В (**P9**) и 2.5 В (**P10**). Отношение тока ON/OFF устройств составляло около 10^4 .

Согласно теоретическому анализу, индуцированный полем механизм переноса заряда между APTT/3SDA и 6FDA фрагментами может быть использован для объяснения характеристик памяти этих полимеров. Высокие дипольные моменты **P9** и **P10** приводят к стабильному КПЗ. Таким образом, даже после отключения мощности привода полимерные устройства могут оставаться включенными. Однако обратное смещение, приложенное к **P9** или **P10**, может разрушить КПЗ и вернуться в выключенное состояние, что приводит к флэш-поведению ЗУ.

Полимер **P26** (схема 5) с трифениламиновой группой в основной цепи ПИ демонстрирует поведение перезаписываемой памяти в устройстве AI/**P26**/AI типа [48]. Исходное состояние с низкой проводимостью (OFF) может быть переключено в состояние с высокой проводимостью (ON), когда к устройству приложено положительное или отрицательное напряжение. Во включенном состоянии устройство выключалось подачей напряжения и ограничением тока 0.1 А, что было выше, чем выбранное в процессе включения (0.01 А). Поведение памяти в данном случае регулируется механизмами, включающими проводимость, ограниченную ловушкой электронов и пространственным зарядом, сопровождаемым локальным образованием «нитей проводимости».

4.3 Электроноакцепторные пендантные группы

Новую серию ароматических ПИ **P27a–c** [82] синтезировали по двухстадийной схеме из диангидрида тетракарбоновой кислоты и 2,2'-бис[4'-(3'',4'',5''-трифторфенил)фенил]-4,4'-бифенилдиамина. Полученные полимеры проявляют превосходную растворимость в органических растворителях и превосходные термические свойства. В этом исследовании каждое повторяющееся звено полимеров содержало разные арильные пендантные группы

на двух имидных кольцах, которые могли иметь электрические поляризационные характеристики. Арильные пendants группы являются донорами электронов и, вероятно, действуют как нуклеофильные центры, тогда как имидные кольца являются акцепторами электронов и, вероятно, действуют как электрофильные центры. Таким образом, все эти группы могут действовать как субъединицы для улавливания зарядов, в зависимости от их природы. Было установлено, что запоминающие устройства типа Al/**P27-a**/ITO демонстрируют поведение флэш-памяти, в то время как Al/**P27-b,c**/ITO демонстрируют характеристики WORM-памяти с различными пороговыми напряжениями. Устройства Al/ПИ/ITO показали высокую стабильность при постоянном напряжении или постоянном напряжении импульса считывания -1.0 В. Все устройства продемонстрировали длительное время удерживания в условиях атмосферы и отношение токов ON/OFF около 10^3 . Серия ПИ **P13** [68,83] с различными фталимидными фрагментами показала, что различия между уровнями энергии ВЗМО и НВМО, а также дипольный момент могут значительно влиять на поведение памяти. ПИ **P13-DSPI** и **P13-NTPI** демонстрируют поведение энергонезависимой памяти WORM в многослойных устройствах ITO/ПИ/Al с пороговыми напряжениями -4.8 В и -4.9 В и высокими отношениями токов ON/OFF переключений (10^9 и 10^{10} соответственно). Согласно теоретическому анализу, низкий уровень энергии НВМО и сильный эффект ПЗ **P13-NTPI** приводят к поведению WORM памяти. Интересно, что хотя **P13-DSPI** имеет более высокий уровень энергии НВМО, он также демонстрирует поведение WORM из-за высокого дипольного момента, оцененного в 5.45 Д. За счет уменьшения скорости присоединения электронов фталимидных фрагментов время удерживания соответствующих запоминающих устройств также уменьшалось, при этом полимеры **P13-6FDA** и **P13-PMPI** проявляли поведение памяти DRAM и SRAM соответственно. Эти результаты продемонстрировали, что уровни энергии и полярность ПИ могут быть настроены путем изменения природы акцептора электронов, что может значительно повлиять на характеристики памяти.

ЗУ на основе сополимеров ПИ, **P18**, **P28** и **P29** [78], полученных путем варьирования соотношения акцепторных единиц (перилентетракарбоксидимида (PTI), нафталинтетракарбоксидимида (NTI) и бензентетракарбоксидимида (BTI) соответственно) продемонстрировали настраиваемую электрическую бистабильность от энергозависимой до энергонезависимой памяти WORM с увеличением в составе PBI, NTI или BTI. Обобщая результаты, можно полностью изучить влияние длины сопряжения акцепторного фрагмента (PTI>NTI>BTI) на полученные характеристики памяти. Стабильный КПЗ может быть получен стабилизацией анион-радикала посредством

длинных участков сопряжения и высокого сродства к электрону фрагментов NTI и PTI, что приводит к характеристикам энергонезависимой памяти WORM. С другой стороны, из-за низкого уровня энергии ВЗМО блока BTI, создается большой энергетический барьер, который предотвращает попадание дырок из Al-электрода в полимер, что приводит к WORM поведению при высокой концентрации BTI в составе сополимера. Исследование также показало, что состав акцепторного фрагмента с разной длиной сопряжения существенно влияет на характеристики памяти донорно-акцепторных сополимеров.

5 Обоснование использования производных тиоксантена в качестве пendants групп электроактивных полиимидов с точки зрения электрохимических свойств

Разработка запоминающих устройств на основе полимеров с низким вольтажом ON/OFF переключений является предпочтительной задачей, поскольку слишком высокие потенциалы включения приводят к высоким токам во включенном состоянии и, как следствие, к перегреву устройства.

9H-тиоксантен-9-оны (ТК) и их производные могут участвовать в реакциях фотоиндуцированного переноса электрона и протона [90] и используются в качестве фотоинициаторов для полимеризации [84–86]. Производные ТК обладают антибактериальной активностью [87] и используются для лечения инфекционных заболеваний [88]. Первая стадия электрохимического восстановления (ЭХВ) 2-метил-9H-тиоксантен-9-он (Th(O)S) и его S-оксидных производных (Th(O)SO, Th(O)SO₂) представляет собой одноэлектронный обратимый процесс с низкими потенциалами восстановления (-1.7, -1.24, -1.12 В, соответственно) в ацетонитриле (MeCN) и приводит к образованию долгоживущих анион радикалов (AP). ЭХВ Th(O)SO и Th(O)SO₂ характеризуется второй одноэлектронной стадией с образованием соответствующих дианионов (ДА) (рис. 5, табл. 1) [89]. Эти соединения имеют повышенный дипольный момент по сравнению с антрахиноном и содержат метильную группу, которая может быть использована для создания линкера с полимерной цепью.

Особый интерес представляет собой 2-метил-9H-тиоксантен-9-он сульфон, Th(O)SO₂, (рис. 5 б), обладающий наиболее низким потенциалом ЭХВ, который не окисляется в доступной для ЦВА области потенциалов.

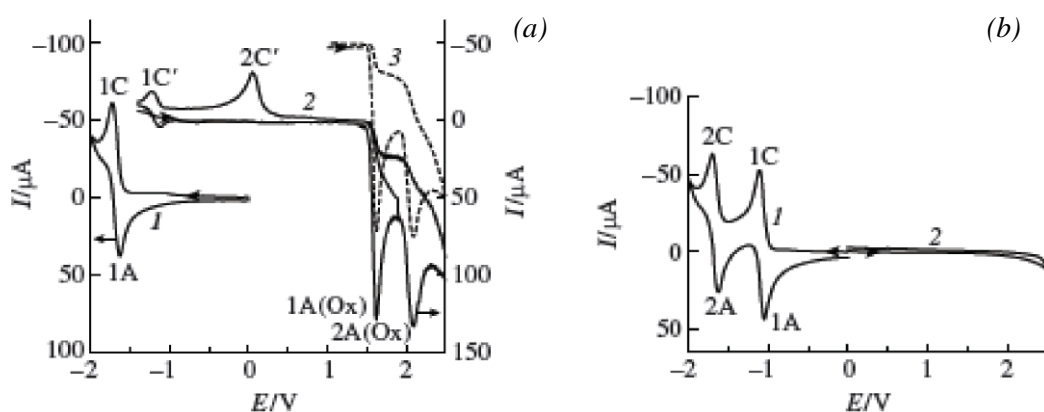
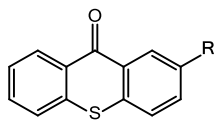
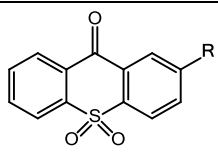


Рисунок 5 Циклические вольтамперограммы электрохимического восстановления (1) и окисления (2) соединений типа $Th(O)S$ (a), $Th(O)SO_2$ (b) на Pt-электроре в MeCN отн. НКЭ ($v=0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$). Пунктирной линией показан результат математического моделирования вольтамперных кривых процессов электрохимического окисления 1 ($R=Me$).[89]

Таблица 1 Потенциалы пиков вольтамперных кривых электрохимического восстановления и окисления соединений **1,2** в MeCN.

Соединение	R	, В	, В	, В	, В	, В
 1	H	-1.64	— ^b	1.71	1.99	2.16
	Cl	-1.57	—	1.71	2.00	2.10
	CO-Pr ⁱ	-1.62	—	1.76	2.09	—
	Me	-1.70	—	1.62	2.09	—
 2	Me	-1.12	-1.71	—	—	—
^a на Pt-электроре, отн. НКЭ, скорость развертки потенциала $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$..						

Таким образом, применение производных ТК в качестве пendants групп для синтеза новых функциональных полиимидов, предназначенных для устройств резистивной памяти, перспективно в аспекте регулирования потенциала ON/OFF переключений и изменения окна памяти, определяемого E_g полимера (разность НВМО-ВЗМО полимера). По своим электрохимическим характеристикам производные ТК хорошо подходят как прекурсоры пendants групп акцепторного (ловушечного) типа, основные требования к которым следующие:

- низкомолекулярное электрохимически активное органическое соединение модификатор должно обладать низким потенциалом электрохимического восстановления для переключений в области отрицательных напряжений;
- электрохимическое восстановление должно быть обратимым, что желательно для устойчивости бистабильных состояний соответствующего ЗУ;
- система π -электронов молекул модификаторов должна обладать достаточно консервативными свойствами по отношению к влиянию функционального заместителя, обеспечивающего ковалентное связывание с полимерной цепью, на электрохимические восстановительные потенциалы, определяющие вольтаж переключений;
- введение функционального заместителя не должно приводить к потере обратимости электрохимического процесса, связанной с последующими не электрохимическими реакциями.

6. Заключение

Основная проблема при разработке запоминающих устройств на полимерной основе заключается в поиске оптимальных электроактивных полимерных структур с пendantsными группами разного строения. При разработке ЗУ на полимерной основе необходимо подобрать пendantsные группы, которые будут обладать набором подходящих характеристик, так как эти характеристики будут влиять на работу ЗУ. Электрохимические свойства пendantsных групп определяют вольтаж ON/OFF переключений устройств энергонезависимой памяти. Высокое сродство к электрону и низкий потенциал ЭХВ приведут к низким потенциалам ON/OFF переключений, что не будет приводить к избыточному току в ячейке памяти и, следовательно, к ее перегреву и нестабильности работы. Пendantsные группы должны обладать обратимостью по отношению к переносу электрона. Устойчивость одноэлектронно-восстановленной формы боковых групп, обеспечивает более стабильную работу в циклах запись-чтение-стирание в устройствах памяти. Важной задачей является также установление взаимосвязи между химической структурой пendantsных групп и молекулярным механизмом ON/OFF переключений.

Полимерные материалы должны обладать термостабильностью и механической прочностью, что является основным требованием для создания запоминающих устройств на их основе. В связи с этим большое внимание уделяется ароматическим ПИ. Ароматические ПИ считаются одним из наиболее важных классов полимеров сочетающих в себе исключительные термические, механические, оптические и электрические

свойства, обладающие химической стойкостью и стойкостью к растворителям. Однако ароматические полиимиды проявляют низкую растворимость в обычных органических растворителях из-за их высокой химической стойкости. Возможность изменения химической структуры основной цепи ПИ и структуры боковых групп дает возможность тонкой настройки их электронных свойств и придания растворимости в органических растворителях. Путем подбора донорных и акцепторных фрагментов молекулы можно добиться необходимых характеристик памяти, таких как: потенциал переключения, тип памяти, скорость отклика и т.д. Таким образом, ПИ имеют возможность применения в полимерных резистивных ЗУ.

Исследования электрохимических свойств ряда гетероциклических халькоген-содержащих соединений тиоксантенового ряда, а также свойств их содержащих мономеров, показало, что данные соединения могут быть эффективными боковыми группами для синтеза электроактивных полимеров, за счет их низких потенциалов ЭХВ, устойчивости одноэлектронно восстановленных форм, а также за счет превосходной термостабильности. Эти данные дают основание полагать, что устройства на основе полиимидов с тиоксантеновыми пendantsными группами будут проявлять характеристики энергонезависимой WORM или Flash памяти.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтез

2.1.1 Синтез мономеров 1a-c, 2a, b

2-Бромметил-9H-тиоксантен-9-он и его S-оксидные производные были синтезированы в НИОХ СО РАН в лаборатории ЛГетС к.х.н. И.А.Оськиной согласно методикам, описанным в литературе[90](Прил. разд. 2.1.1). Нитросоединения **1a-c** и мономеры **2a, b** (глава 3) были получены по методикам, разработанным в ходе выполнения проекта РФФИ (проект 18-03-00596, рук. д.х.н. Шундрин Л.А.) и выполнены к.х.н. Оськиной И.А. Соответствующие методики и спектральные характеристики приведены в приложении.

2.1.2 Синтез тиоксантениевых солей

Соли тиоксантения были синтезированы в НИОХ СО РАН в лаборатории ЛОСМ к.х.н. В.А.Лоскутовым (Прил. разд. 2.1.2) и любезно предоставлены для электрохимических исследований.

2.1.2 Синтез полимеров

Диамин **2a** или **2b** (0.1 ммоль), 4,4'-(гексафторизопропилиден) дифталевый ангидрид 6FDA (Aldrich; 0.444 г, 0.1 ммоль) и 3 мл N,N-диметилацетамида (ДМАц) помещали в трехгорлую колбу в атмосфере азота. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов, в результате реакции получалась соответствующая полиамидокислота. Смесь уксусного ангидрида (0.5 мл) и ДМАц (2 мл) добавляли к раствору полиамидокислоты постоянно перемешивая при комнатной температуре в течение 2 часов, а затем нагревали до 100°C еще в течение 6 часов. После охлаждения вязкий раствор полимера выливали в этанол, получившийся полиимид выпадал в осадок в виде мелкого порошка. Полученный полиимид тщательно промывали этанолом и водой, а затем сушили при 100°C в течение 24 ч. Полиимиды были дополнительно очищены путем повторного переосаждения из ДМАц в этанол, промыванием этанолом и водой и сушкой, как описано выше.

Элементный анализ:

PI 1: рассчитано для $(C_{45}H_{23}F_6N_3O_5S)_n$ (%): C, 64.98, H, 2.79, F, 13.71, N, 5.05, O, 9.62, S, 3.86, найдено(%): C, 64.57, H, 2.78, F, 14.06, N, 5.32, O, 9.94, S, 3.62;

PI 2: рассчитано для $(C_{45}H_{23}F_6N_3O_7S)_n$ (%): C, 62.57, H, 2.68, F, 13.20, N, 4.86, O, 12.97, S, 3.71, найдено(%): C, 62.71, H, 2.88, F, 13.36, N, 4.98, O, 13.10, S, 3.98;

PI 3: рассчитано для $(C_{31}H_{15}F_6N_3O_4)_n$ (%): C, 61.29, H, 2.49, F, 18.77, N, 6.92, O, 10.54, найдено(%): C, 61.01, H, 2.68, F, 18.66, N, 7.00, O, 10.27;

PI 4: рассчитано для $(C_{45}H_{21}F_6N_3O_6)_n$ (%): C, 66.43, H, 2.60, F, 14.01, N, 5.16, O, 11.80, найдено(%): C, 66.04, H, 2.76, F, 14.11, N, 5.29, O, 11.52.

2.2. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) были выполнены с использованием прибора NETZSCH STA 409. Калибровка температуры и теплового потока проводилась согласно стандарту ISO 11357-1 по температурам фазовых переходов и энтальпиям стандартных веществ из калибровочного набора NETZSCH (C_6H_5COOH (99.5%), $RbNO_3$ (99.99%), In (99.99%), Sn (99.99%), Bi (99.9995%), Zn (99.999%). Образцы (3-5 мг) помещали в Al или Pt тигли ($V=25$ мкл, $d=6$ мм) с пробитой крышкой и нагревали со скоростью нагрева 10°C/мин в инертной (He) или окислительной атмосфере (He:O₂/80:20). Полученные данные обрабатывали с помощью программы NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Термическую стабильность образцов оценивали по температуре потери веса 3% ($T_{3\%}$).

2.3 Гельпроникающая хроматография

Гельпроникающую хроматографию проводили на установке Agilent LC 1200, оснащенной изократическим насосом, колонкой PL-gel 5 мкм Mixed-C PL 1110-6500 и УФ-детектором. Система работала при 40°C с элюентом (THF) при скорости потока 1 мл/мин и была откалибрована по узким стандартам PS.

2.4 Электрохимические эксперименты

2.4.1 Циклическая вольтамперометрия в растворе

Циклические вольтамперометрические измерения в ДМФ и MeCN (концентрации деполяризаторов составляли 0.21–1.70 мМ) проводили при 295 К в соответствующих растворах, отбарбатированных аргонном для удаления растворенного кислорода. В качестве фонового электролита использовался – 0.1 М раствор Et₄NClO₄ или 0.1 М Bu₄NClO₄. Измерения проводились на потенциостате PG 310 USB (НЕКА Elektronik GmbH, Германия) в стандартной электрохимической ячейке объемом раствора 5 мл, подключенной к потенциостату по трехэлектродной схеме. В качестве рабочего электрода использовали стационарный Pt-электрод (площадь электрода A=0.0143 см², откалибрована по ферроцену в качестве стандарта), электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (НКЭ), а вспомогательным электродом - спираль из Pt проволоки. Пиковые потенциалы указаны относительно НКЭ. В зависимости от типа измерений использовалась треугольная или трапециевидная развертка потенциала. Скорости развертки составляли 0.1–1.1 В*с⁻¹.

Цифровое моделирование ЦВА **1c** в MeCN было выполнено с помощью пакета электрохимического моделирования (Прил. рис. п 10), разработанного Карло Нерви, Университет Турина, Италия. Для многопараметрической оптимизации использовался алгоритм “Simplex”

2.4.2. Тонкослойная циклическая вольтамперометрия

Тонкослойные циклические вольтамперометрические измерения пленок **PI 1-4** проводились по той же методике, как и растворные вольтамперометрические измерения, но в качестве рабочего электрода использовался Pt дисковый электрод, модифицированный тонкой пленкой полимера. Модификация электрода осуществлялась по следующей методике. На поверхность рабочего дискового электрода наносили 5 мкл 1% раствора полиимида в ДМАц. Затем рабочий электрод помещали в мини-центрифугу, оснащенную специальной модифицированной насадкой для центрифугирования электродов (Прил. рис. п 1). После центрифугирования при ~ 1000 об/мин в течение 5

секунд рабочий электрод вынимали из установки и сушили в высоковакуумной ячейке ($P=1 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.) при нагревании (80-100°C) в течение 20-30 минут. (Прил. рис. п 2) Затем, после заполнения ячейки аргоном до атмосферного давления, рабочий электрод, с нанесенным тонким слоем ПИ, извлекался и использовался для измерений ЦВА. Активное сопротивление ячейки с рабочими электродами, модифицированными ПИ, измерялось с помощью измерителя импеданса INSTЕК (рабочая частота 2 кГц) при 298 К.

2.4.3. Очистка растворителей для электрохимических и ЭПР исследований

ДМФ для электрохимических исследований и получения анион-радикалов очищался по стандартной методике, описанной в [94]. MeCN очищался по следующей методике. В колбу добавляли 7.5 г. KMnO_4 на 0.5 литра товарного MeCN марки “ХЧ” и кипятили в течение часа при атмосферном давлении в среде аргона при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Затем добавляли еще 7.5 г KMnO_4 и кипятили еще 1 час. Далее MeCN перегоняли на стандартной системе для перегонки, чтобы избавиться от осадка MnO_2 . Перегнанный MeCN оставляли на ночь над CaH_2 . Затем раствор переливали под давлением и вновь перегоняли над P_2O_5 в атмосфере аргона при нормальном давлении, собирая фракцию, кипящую при $T=81.6-82^\circ\text{C}$. Проверка очищенного MeCN осуществлялась методами ГЖХ, спектрофотометрии и электрохимически. UV-Vis-спектр чистого MeCN не содержит полос поглощения в интервале $210 < \lambda < 900$ нм.

2.5. ЭПР спектры анион-радикалов

Спектры ЭПР AP соединений **1a-c**, **2a,b** измерялись на спектрометре ELEXSYS E-540 (X-диапазон, рабочая частота ~ 9.87 ГГц, мощность 1 мВт, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 0.006 мТл) оснащенном высокодобротным цилиндрическим резонатором ER4119HS. Измерения проводились в стационарном потенциостатическом режиме ЭХВ на соответствующих потенциалах первых пиков при 295 К в анаэробных условиях. Для ЭПР измерений использовалась электрохимическая ячейка, оснащенная Pt-рабочим электродом и Pt-вспомогательным электродом. Капиллярная часть ячейки с рабочим электродом помещалась в резонатор ЭПР-спектрометра. Электролиз проводили в сухом ДМФ и MeCN с 0.1 М Et_4NClO_4 в качестве фонового электролита. Моделирование экспериментальных спектров ЭПР было выполнено с помощью программы Winsim 2002 [95] с использованием алгоритма многопараметрической оптимизации “Simplex” для нахождения констант изотропного сверхтонкого взаимодействия и оптимальной ширины линий.

2.6. Спектроэлектрохимические исследования

2.6.1. Спектроэлектрохимическая ячейка для исследования электрохромных свойств полимерных пленок

Для исследования электрохромных свойств полиимидов использовалась спектроэлектрохимическая ячейка собственной разработки на основе коммерческой кварцевой UV-Vis кюветы (Прил. рис. п 3). Ячейка была оборудована рабочим электродом прямоугольной формы из ИТО-стекла ($S=3.5 \text{ см}^2$), в качестве псевдо-электрода сравнения использовалась проволока из серебра, а вспомогательным электродом служил Pt проволочный электрод прямоугольной формы, допускающий беспрепятственный ход луча. В ячейке имелось отверстие для барбатирувания раствора аргоном с помощью иглы от шприца. Ячейка подключалась к потенциостату (Ellins, Россия) по трехэлектродной схеме и помещалась в UV-Vis-NIR спектрофотометр (HP Vectra VL), снабженный диодной матрицей и синхронизированный с потенциостатом.

Слой пленки ПИ готовили путем нанесения 1% раствора ПИ в ДМАц на ИТО - электрод. Электрод сушили в строго горизонтальном положении (точность определялась по двухосевому уровню) в вакуумном эксикаторе в течение 12 часов, а затем нагревали в сухом боксе при 100°C в течение 1 часа. Электрохромные измерения проводили в MeCN (фоновый электролит 0.1 M Et_4NClO_4) в режиме ступенчатой развертки потенциала. Задержка потенциальной ступеньки составляла 10 секунд. Спектр UV-Vis-NIR пленки ПИ измерялся в конце интервала временной задержки потенциала на каждом шаге развертки.

2.6.1а. Спектроэлектрохимическая ячейка для исследований методом с применением ОПЭ.

Основные элементы конструкции спектроэлектрохимической ячейки для диффузионно-контролируемых исследований оптически-активных интермедиатов электрохимических реакций при стационарном потенциале были такими же, как и у ячейки, описанной в разделе 2.6.1. Для получения точных значений потенциалов ЭХВ в экспериментах с применением ОПЭ ячейка была дополнительно оборудована Pt-дисковым тестовым рабочим электродом ($A=0.0022 \text{ см}^2$, площадь откалибрована с использованием ферроцена в качестве стандарта). Он же использовался для определения точных концентраций соединений непосредственно перед спектроэлектрохимическими экспериментами. (Прил. рис. п 4) Тестовый электрод был расположен таким образом, чтобы он не попадал в оптический луч спектрофотометра, но при этом его поверхность была бы в контакте с раствором. Перед началом экспериментов по генерации АР на ИТО-электроде проводился контрольный ЦВА-эксперимент для определения потенциалов пиков ЭХВ соединений 1,2

на тестовом электроде относительно серебряного псевдо-электрода сравнения. Значение потенциала хроноамперометрического эксперимента с применением ОПЭ выбиралось с расчетом установления максимальных градиентов концентраций, исходя из ЦВА-кривой тестового эксперимента.

2.6.2. Спектроэлектрохимия 3D UV-Vis-NIR

Трехмерные спектроэлектрохимические измерения соединений **1**, **2** (0.72 mM раствор MeCN) проводили при 295 K. Использовали спектроэлектрохимическую ячейку TSC с объемом раствора 0.5 мл и длиной оптического пути 1.6 мм. В качестве рабочего электрода использовался Pt-сетчатый электрод, псевдо-электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl). В качестве фонового электролита использовался Et₄NClO₄ (0.1 M в MeCN). Все подготовительные работы с ячейкой проводились в атмосфере азота в перчаточном боксе и содержанием паров воды и O₂ не более 2 ppm. Ячейка подключалась к потенциостату PGSTAT 101 (Metrohm Autolab) по трехэлектродной схеме и одновременно к спектрофотометру UV-Vis-NIR (Avantes) через оптоволоконную линию. Работа потенциостата и спектрофотометра была синхронизирована в режиме пошаговой развертки потенциала со скоростью 0.005 В/с с измерением оптического спектра на каждом шаге развертки. Синхронизация осуществлялась с помощью программ Nova 2.1.2 и AvaSoft 8.7. Оптические UV-Vis-NIR спектры измерялись в дифференциальной форме: $[(D - D_{\text{blank}})(\lambda)]$, где D – плотность поглощения, λ – длина волны, D_{blank} – спектр нейтральной формы соединений в MeCN]. Бланкирование спектрофотометра осуществлялось с использованием растворов соединений **1**, **2** в MeCN. Окончательный анализ данных, включая построение спектроэлектрохимических поверхностей, проводился с помощью программы Igor PRO 8.0.

2.6.4. Измерения методом с применением ОПЭ

Для определения коэффициентов экстинкции полос оптического поглощения молекулярных анионов **1**, **2** был использован метод с применением ОПЭ работающий в режиме одномерной диффузии, с использованием спектроэлектрохимической ячейки с рабочим ИТО-электродом (п. 2.6.1a, Прил. рис. п 4). Ячейка подключалась к потенциостату (Ellins, Россия) по трехэлектродной схеме и помещалась в UV-Vis-NIR спектрофотометр (HP Vectra VL), снабженный диодной матрицей и синхронизированный с потенциостатом.

Перед началом кинетического эксперимента проводился контрольный ЦВА-эксперимент с использованием тестового Pt- электрода для определения оптимальных

потенциалов электролиза. Кинетические эксперименты с применением ОПЭ проводились с использованием оптически прозрачного ИТО-электрода в качестве рабочего, в потенциостатическом режиме при выбранном потенциале электролиза. Кинетические измерения осуществлялись одновременно на нескольких характеристических длинах волн со скоростью регистрации оптического спектра 0.5 с. Общая продолжительность экспериментов с применением ОПЭ составляла 40 с.

2.7 Модельные ячейки резистивной памяти

2.7.1. Нанесение тонких слоев электроактивных ПИ на Si и ИТО подложки

Первым этапом изготовления массива модельных ячеек резистивной памяти было нанесение тонкого активного слоя ПИ на соответствующую подложку. Пленки полимеров **PI 1-4** наносились на кремниевые пластины Si(100) КДБ диаметром 40 мм (для эллипсометрических измерений) или квадратные кремниевые пластины, либо на стеклянные ИТО-электроды (для резистивных устройств) методом центрифугирования в насыщенных парах растворителя. Для центрифугирования использовалась модифицированная центрифуга *Mini-Spin*, оборудованная насадкой собственной конструкции, представляющей собой хорошо центрированную относительно оси вращения ротора центрифуги круглую герметичную камеру с плоским основанием и толщиной 3 мм (Прил. рис. 5). В центральную часть камеры помещалась и закреплялась кремниевая или ИТО- платформа, причем Si-платформа предварительно обрабатывалась 10% раствором HF для удаления оксидной пленки. На планарную сторону Si-пластины (или ИТО-платформы) по ее центру наносилось 50 мкл 1% раствора **PI 1-4** в гексафторизопропанол (ГПИФ). ГФИП был использован в качестве растворителя так как синтезированные ПИ обладали плохой растворимостью в обычных органических растворителях. Дополнительно для создания насыщенной атмосферы паров растворителя 100 мкл чистого ГПИФ помещалось в виде капель по периферии пластины в пространство между краем пластины и стенкой камеры. Камера герметично закрывалась плоской полипропиленовой крышкой и выдерживалась 2 мин, что, в силу летучести ГФИП, было достаточно для создания атмосферы, насыщенной парами растворителя. Центрифугирование проводилось при 800-1000 rpm в течение 60 с. Далее образец выдерживался в закрытом состоянии в течение 2 минут, после чего камера открывалась, а пластина с нанесенным слоем полимера сушилась при 298 К и давлении 10^{-2} мм.рт.ст. в течение суток. Контроль толщины получившихся пленок осуществлялся с помощью метода спектральной эллипсометрии.

2.7.2. Спектральная эллипсометрия

Оптические свойства органических пленок, нанесенных на кремниевые пластины методом центрифугирования, были исследованы с помощью спектрального эллипсометра «Эллипс-1881 САГ» (ИФП СО РАН) в диапазоне энергий кванта световых волн $E=1.13-4.96$ эВ с шагом 0.01 эВ [96]. Измерение спектральных зависимостей эллипсометрических углов $\Psi(E)$, $\Delta(E)$ проводилось в центре кремниевой пластины по четырехзонной методике с усреднением по всем зонам, при этом диаметр светового луча не превышал $\sim 3 \text{ мм}^2$. Спектры $\Psi(E)$, $\Delta(E)$ измерялись при трех значениях угла падения луча света на образец – 50, 60, 70°. Решение обратной задачи эллипсометрии и расчет спектральных зависимостей показателя преломления – $n(E_i)$, коэффициента поглощения – $\alpha(E_i)$ осуществлялись в соответствии с простой однослойной моделью отражающей системы: среда – пленка – подложка для каждой точки спектра E_i независимо при использовании трех пар значений $\Psi(E_i)$, $\Delta(E_i)$ для $\phi_0=50, 60, 70^\circ$ [97]. Толщина пленок при этом определялась предварительно в области прозрачности пленок ($\alpha=0$) при $E=1.96$ нм. Методика эллипсометрических измерений и расчетов подробно описана в работе [98].

2.7.3 Нанесение Al противозлектродов

В качестве материала для противозлектрода был выбран Al, поскольку этот металл обладает оптимальной работой выхода и является стандартным материалом для реализации модельных ЗУ.

Для нанесения верхнего Al электрода использовался метод вакуумного напыления при давлении $P=1 \cdot 10^{-7}$ мм.рт.ст. Электроды наносились через трафарет с размером ячейки (700*700 мкм). Толщина Al электрода составляла порядка 100 нм, контролировалась по времени напыления, скорость напыления 3-6 Å/с. В итоге получался модельный массив резистивных ячеек памяти готовый к измерению вольтамперных характеристик.

2.7.4 Измерение вольтамперных характеристик модельных ячеек резистивной памяти.

Вольтамперные характеристики модельных ячеек резистивной памяти, реализованных на Si и ИТО-подложках измерялись с помощью электрометра Keithley 6517a при комнатной температуре в закрытом боксе без доступа света. Все измерения проводились в режиме ограничения тока во избежание возможного пробоя устройства. Величина тока ограничения подбиралась независимо для каждого эксперимента.

2.8. Квантовохимические расчеты и вычислительные методы.

DFT расчеты AP соединений были выполнены с полной оптимизацией геометрии на теоретическом уровне (U) B3LYP/6-31+G с использованием программы GAMESS [99]. Для описания растворителя использовалась модель PCM. Для всех изученных AP значение S^2 не превышало 0.76.

Кинетические модели, описывающие оптические временные профили спектроэлектрохимических поверхностей для E-процесса (соединение 1) и EEC-процесса (соединение 2), были рассчитаны численным интегрированием с использованием пакета Matlab R2018b, алгоритм ODE15S.

ГЛАВА 3. Синтез и электрохимические свойства 2-{{бис(4-нитрофенил)аминометил}}- 4aH-тиоксантен-9-она, его S- оксидных производных и получение 2-{{бис(4-аминофенил) аминометил}}-4aH-тиоксантен-9-она и соответствующего S,S-диоксида

3.1. Введение

Разработка мономерных структур для последующего синтеза электроактивных полимеров является комплексной задачей. При создании таких мономеров, необходимо учитывать несколько ключевых характеристик пendants групп, которые определяют работу будущего устройства памяти. В связи с этим боковые группы полиимидов должны сочетать в себе несколько важных свойств. Во-первых, они должны обладать высокой термической стабильностью, так как электронные микро-устройства способны локально нагреваться до температуры 200°C и более, что может привести к деградации органических молекул или изменению геометрических размеров ячейки памяти. Во-вторых, обладать высоким сродством к электрону и/или низким потенциалом ионизации, определяемых из соответствующих электрохимических окислительно-восстановительных потенциалов. В свою очередь, энергии НВМО/ВЗМО и, соответственно, величина запрещенной зоны, влияют на значения напряжения ON/OFF переключений запоминающих устройств на полимерной основе.

Синтез мономерных структур с низкими окислительно-восстановительными потенциалами является предпочтительной задачей, поскольку слишком высокие значения напряжений ON/OFF переключений, например, для ЗУ на основе полимеров с боковыми карбазольными и трифениламиновыми группами (>2 В) [100,101], приводят к высоким

токам в ON-состоянии [102]. Обратимость по отношению к переносу электрона также является желательным требованием для боковых групп, потому что они не должны подвергаться химическому разложению, инициированному присоединением электронов или ионизацией.

Недавно было показано [89] что 2-замещенные тиоксантен-9-оны и их S-оксидные производные имеют низкие потенциалы электрохимического восстановления (ЭХВ) в ацетонитриле MeCN. Первая ступень их ЭХВ представляет собой одноэлектронный обратимый процесс. Потенциалы первого пика ЭХВ 2-метил-9H-тиоксантен-9-она, его S-оксидных и S,S-диоксидных производных соответственно равны -1.7, -1.24, -1.12 В (относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ)). Показано, что соответствующие AP, образующиеся в результате одноэлектронного переноса, имеют длительное время жизни в растворе [89].

Было сделано предположение, что производные 9H-тиоксантен-9-она могут быть эффективными боковыми группами для синтеза электроактивных полиимидов, подходящих для разработки устройств энергонезависимой памяти с низким значением потенциалов ON/OFF переключений. Стоит отметить, что ранее соединения тиоксантенового ряда не применялись в качестве прекурсоров пendants групп электроактивных полимеров.

В данной главе описан синтез мономеров с редокс-активными группами на основе тиоксантен-9-она для последующего синтеза соответствующих электроактивных полиимидов, описаны их электрохимические свойства и термическая стабильность. Изучены также электрохимические свойства 2-{{[бис(4нитрофенил)аминометил]}-9H-тиоксантен-9-онов, полученных в качестве промежуточных соединений при синтезе целевых мономеров.

3.2. Основные подходы к синтезу мономеров

Подходы к синтезу электроактивных мономеров на основе дифенилдиамина зависят от желаемой структуры целевых полиимидов. Для полиимидов с боковыми группами в π -сопряжении с полимерной цепью соответствующие мономеры могут быть получены одnoreакторным синтезом динитродифениламиноаренов путем реакции аминоксидных соединений с 4-фторнитробензолом и последующим региоселективным восстановлением нитрогруппы ($-\text{NO}_2$) до аминоксидной группы ($-\text{NH}_2$) на Pd/C катализаторе [102]. Мономеры на основе производных бифенилдиамина с сопряженными боковыми группами могут быть синтезированы реакцией сочетания Сузуки, из исходного диаминодифенила [103]. Для полиимидов, в которых не должно быть сопряжения

между окислительно-восстановительными группами и основной цепью, необходимо ввести линкер между ароматическими системами диаминоаренов и боковыми группами. В нашем случае в качестве линкера выступал $-\text{CH}_2-$ мостик.

Для синтеза промежуточных динитроароматических соединений использовали реакцию 4,4'-динитродифениламина с 2-бромметил-9*H*-тиоксантен-9-оном и его *S*-оксидными производными. Последние соединения могут быть получены бромированием соответствующих 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-онов. Это более простой способ, чем синтез соответствующих аминопроизводных. Система π -электронов фрагментов тioxсантен-9-онов не сопряжена с динитродифениламиновым фрагментом благодаря $-\text{CH}_2-$ линкеру (схема 3.1). Динитросоединения 2-{[бис(4-нитрофенил) аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-он (**1a**), 2-{[бис(4-нитрофенил)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-он 10-оксид (**1b**), 2-{[бис(4-нитрофенил)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-он *S,S*-диоксид (**1c**) были получены с помощью реакции нуклеофильного замещения, в присутствии K_2CO_3 [104] и соответствующих 2-бромметил 9*H*-тиоксантен-9-онов с 4,4'-динитродифениламином в MeCN при 80°C (схема 3.1). ИК-спектроскопия показала наличие характерных частот асимметричных и симметричных валентных колебаний нитрогрупп соединений **1a-c** при 1580 и 1321 cm^{-1} (Прил.,)

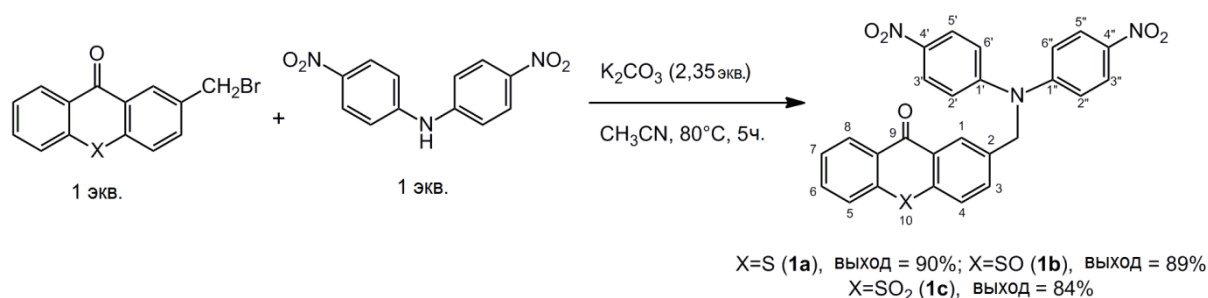


Схема 3.1 Синтез 2-{[бис(4-нитрофенил) аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-онов **1a-c**.

Чтобы определить оптимальный способ региоселективного восстановления нитрогрупп $-\text{NO}_2$ до аминогрупп $-\text{NH}_2$ без восстановления тioxсантен-9-она, SO , SO_2 -фрагментов, были протестированы две восстановительные системы: восстановительная система на основе Zn в уксусной кислоте и каталитическое восстановление гидразин гидратом на Pd/C катализаторе в MeCN. Восстановление соединений **1a, b** системой на основе цинка привело к гидродеоксигенации группы $\text{C}=\text{O}$ в тioxсантен-9-оновых фрагментах вместе с восстановлением нитрогрупп до NH_2 -групп. В результате образовывались диамины **2c, d** (схема 3.2) с характерными частотами валентных колебаний $\text{N}-\text{H}$ –связей (3300 и 3400 cm^{-1}) в соответствующих ИК-спектрах, типичных для первичных аминогрупп.

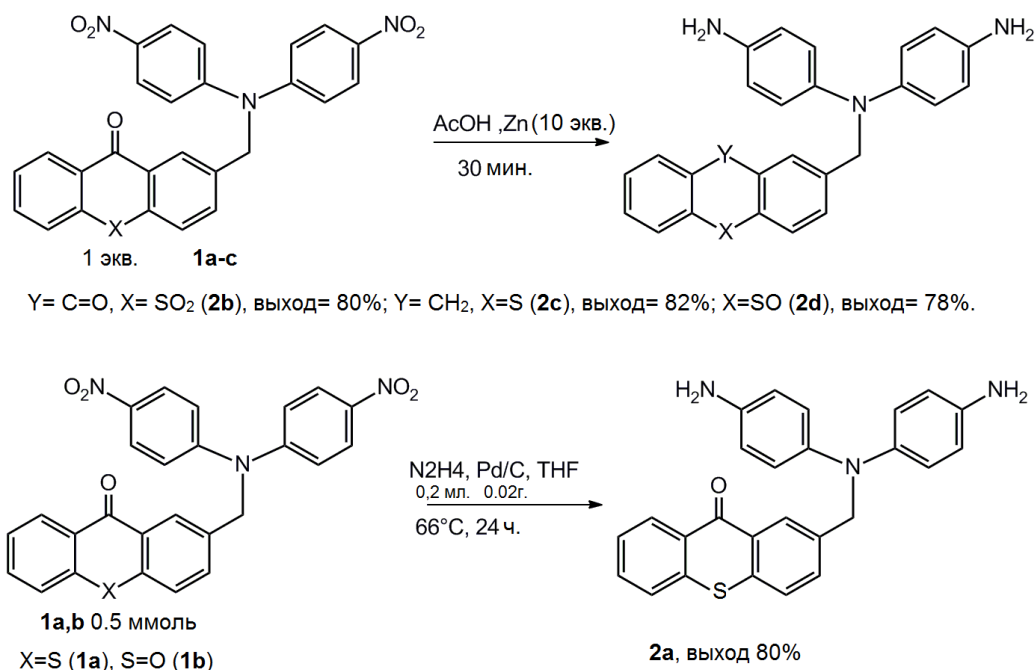


Схема 3.2 Синтез 2-[[бис(4-аминофенил)аминометил]-9H-тиоксантен-9-онов **2a,b** и соответствующих диаминов с восстановленным тиоксантеновым циклом **2c,d**. Нумерация атомов C в соединениях **2a-d** такая же, как для соединений **1a-c** (схема 3.1).

Восстановление **1c** в тех же условиях привело к образованию 2-[[бис(4-аминофенил)аминометил]-9H-тиоксантен-9-она S-оксида **2b**. Интересным результатом оказалась устойчивость группы 9-C=O в тиоксантен-9-он сульфоновом фрагменте к восстановлению до группы -CH₂, которое наблюдалось только для соединения **1c** при использовании восстановительной системы на основе Zn. Соединения **1a, b** с меньшей степенью окисления атома серы не обладают подобной устойчивостью.

Диамин **2a** (2-[[бис(4-аминофенил)аминометил]-9H-тиоксантен-9-он) был получен Pd/C-катализируемым восстановлением 2-[[бис(4-нитрофенил)аминометил]-9H-тиоксантен-9-она **1a** гидразин гидратом. Первичные аминогруппы **2a** характеризуются частотами валентных колебаний N-H при 3323 и 3415 см⁻¹ в соответствующем ИК-спектре. Восстановление 2-[[бис(4-нитрофенил)аминометил]-9H-тиоксантен-9-она оксида **1b** (схема 3.2) в тех же условиях также привело к образованию **2a**. Отметим, что нестабильность группы -S=O по отношению к восстановлению была обнаружена ранее при электрохимическом восстановлении S-оксида 2-метилоксантен-9-она, ЭХВ которого представляет собой ЕЕС-процесс с протонированием дианиона, отрывом молекулы H₂O, что приводит в итоге к 2-метил-9H-тиоксантен-9-ону [89].

3.3 Электрохимическое восстановление соединений **1a-c**, **2a,b**

Синтезированные соединения **1a-c**, **2a,b** проявили электрохимическую восстановительную активность в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.5$ В в ДМФ и MeCN. Структуры динитро соединений **1a-c** состоят из двух несопряженных фрагментов: динитродифениламинового- и тиоксантиенонового (Th(O)S , Th(O)SO , Th(O)SO_2), соединенных $-\text{CH}_2-$ линкером. Оба фрагмента могут подвергаться обратимому ЭХВ. Так 4,4'-динитродифениламин, который является прекурсором динитродифениламинового-фрагмента соединений **1a-c**, обратимо восстанавливается при потенциалах -1.4 В в MeCN и -1.35 В в ДМФ (относительно НКЭ), образуя долгоживущий АР (Прил. рис. п 6, 7). Потенциал первого пика ЭХВ 2-метил-тиоксантиен-9-она (прекурсора пендантной группы) в MeCN имеет более отрицательное значение и составляет -1.70 В [89]. Увеличение степени окисления серы в S-оксидах 2-метил-9H-тиоксантиен-9-она приводит к смещению соответствующих потенциалов первого пика в сторону менее отрицательных значений [89].

Циклическая вольтамперограмма **1a** в ДМФ (рис. 3.1 а) характеризуется тремя одноэлектронными обратимыми и контролируемые диффузией пиками восстановления ($I^{\text{C}} \cdot v^{1/2} = \text{const}$, v - скорость развертки потенциала).

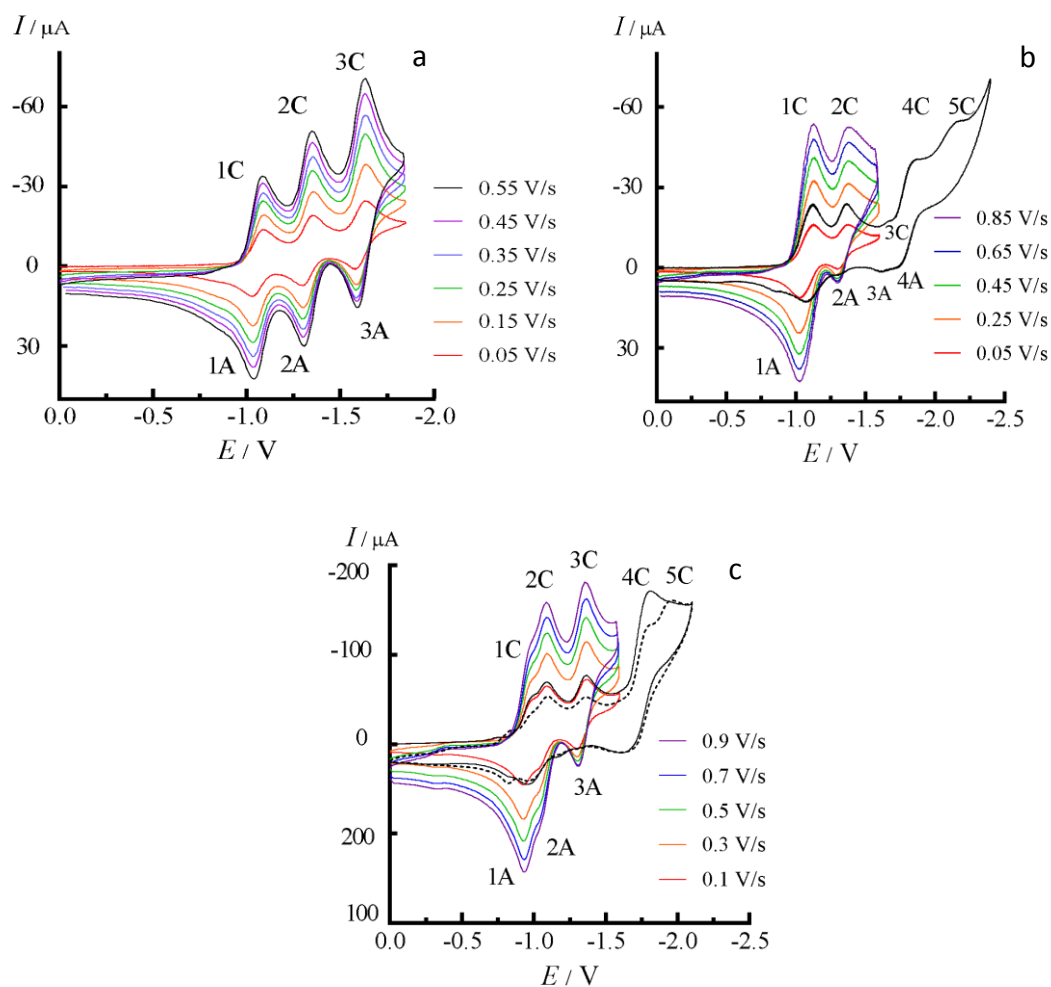


Рисунок 3.1 (а) ЦВА **1a** в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.9$ В, (b) ЦВА **1b** в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.4$ В (первый цикл, черная кривая) и в области потенциалов $0 > E > -1.7$ В при различных скоростях развертки (v , обозначены цветом), (с) ЦВА **1c** в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.4$ В (первый цикл- черная линия, второй цикл, черная пунктирная линия) и ЦВА в режиме развертки $0 > E > -1.6$ В при различных скоростях сканирования (цветные линии).

Сравнение наблюдаемых потенциалов пиков соединения **1a** (табл. 3.1) с соответствующим значением потенциала ЭХВ 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она [89] и 4,4'-динитродифениламина позволяет связать пик 3С с одноэлектронным обратимым восстановлением Th(O)S фрагмента, тогда как обратимые пики 1С, 2С связаны с последовательным двухэлектронным ЭХВ ЕЕ-типа динитродифениламинового фрагмента соединения **1a** (схема 3.3). Схема 3.3 демонстрирует независимое электрохимическое поведение обоих фрагментов в **1a**, что легко объяснить наличием линкерной $-\text{CH}_2-$ группы, препятствующей π -сопряжению фрагментов.

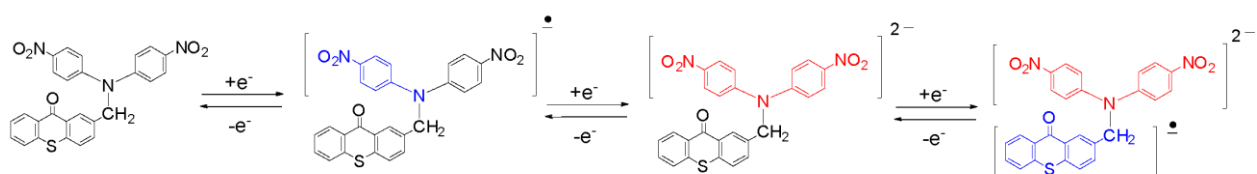


Схема 3.3 Механизм электрохимического восстановления соединения **1a**. Синим цветом – обозначен анион-радикальный фрагмент, красным цветом – дианионный фрагмент.

В общем случае двухфрагментные соединения **1a-2b** для простоты могут быть представлены общей формулой $[A-B]$, где символ **A** обозначает 4,4'-динитродифениламиновый фрагмент (для **1a-с**) или 4,4'-диаминодифениламиновый (для **2a, b**), а символом **B** обозначены фрагменты тиоксантенового ряда. Символ «–» обозначает метиленовую связь.

ЭХВ соединения **1a** в MeCN характеризуется 4 пиками. Пик 1C' квазиобратим, пики 1C, 2C одноэлектронны и обратимы (Прил. рис. п 8). При ЭХВ соединения **1a** в MeCN пик 3C, связанный с переносом электронов на Th(O)S-фрагмент, необратим при скорости развертки $<0.2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ и многоэлектронен. При увеличении скорости развертки $v > 0.2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ пик 3C становится квазиобратимым (Прил. рис. п 8 b), а его многоэлектронность может быть связана с нестабильностью электроноизбыточной формы $[A^{2-}-B^{\bullet-}]$ в MeCN по отношению к протонированию групп NO_2 с последующим известным и описанным в литературе механизмом многоэлектронного ЭХВ нитробензолов [105].

Циклическая вольтамперограмма ЭХВ соединения **1b** в ДМФ несколько сложнее. Она характеризуется пятью пиками на катодной ветви ЦВА (рис. 3.1 b, черная кривая). Первая обратимая пара пиков 1C-1A связана с двумя перекрывающимися одноэлектронными пиками восстановления динитродифениламинового - и Th(O)SO фрагментов. Отношение токов I^{1C}/I^{2C} близко к 2 (рис. 3.1 b, $v=0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$), что указывает на то, что пик 2C является одноэлектронным. Пиковое значение потенциала E^{2C} близко к соответствующему значению в ЦВА соединения **1a** (таблица 3.1). Таким образом, этот пик связан с переносом второго электрона на динитродифениламиновый фрагмент с образованием частиц типа $[A^{2-}-B^{\bullet-}]$. Пики 3C, 4C, 5C относятся к последующим электрохимическим превращениям частиц типа $[A^{2-}-B^{\bullet-}]$ и детально не исследовались. Отметим только, что дополнительная обратимая волна 1'C-1'A ($E^{1'C}=-0.88 \text{ В}$, $E^{1'A}=-0.82 \text{ В}$) появилась на втором и последующих циклах развертки потенциала в диапазоне $0 > E > 2.0 \text{ В}$ (Прил., рис. п 9 а).

ЭХВ **1b** в MeCN характеризуется тремя пиками на соответствующей ЦВА-кривой. Пики 1С, 2С обратимы и относятся к тем же процессам, что и в ДМФ (Прил., рис. п 9 б).

Таблица 3.1. Потенциалы пиков^a ЭХВ (В) соединений **1a-c**, **2a,b** в ДМФ и MeCN

Соединение		1a		1b		1c		2a		2b	
		ДМФ	MeCN	ДМФ	MeCN	ДМФ	MeCN	ДМФ	MeCN	ДМФ	MeCN
	<i>i</i> = 1			-1.13 ^c		-0.99					
	<i>i</i> = 2	1.08	-1.10	-1.37	-1.18 ^c	-1.09	-1.01				
	<i>i</i> = 3	-1.35	-1.36	-1.67	-1.38	-1.36	-1.11 ^c	-1.63	-1.68	-1.05	-1.08
	<i>i</i> = 4	-1.64	-1.66 ^d	-1.87 ^b	-1.73 ^b	-1.77 ^b	-1.35			-1.68	-1.71
	<i>i</i> = 5			-2.16 ^b		-1.95 ^b	-1.73 ^b				
	<i>i</i> = 1			-1.02		-0.93	-0.96 ^c				
	<i>i</i> = 2	-1.03	-1.02	-1.30	-1.04	-1.03	-1.05				
	<i>i</i> = 3	-1.29	-1.26	-1.63 ^b	-1.30	-1.30	-1.29	-1.57	-1.62	-0.96	-0.98
	<i>i</i> = 4	-1.58	-1.60 ^d	-1.74 ^b	—	-1.69	—			-1.62	-1.64
	<i>i</i> = 5										

[a] Отн. НКЭ на Pt рабочем электроде, скорость развертки $v = 0.1$ В/с. [b] Необратимый пик. [c] Два одноэлектронных перекрывающихся пика. [d] Многоэлектронный квазиобратимый пик

ЦВА соединения **1c** в ДМФ также характеризуется пятью пиками. Пик 5С наблюдался на втором цикле развертки потенциала (рис. 3.1 с). В отличие от ЭХВ **1b**, пики 1С, 2С не полностью перекрываются на ЦВА соединения **1c** (рис. 3.1с) и связаны с последовательными процессами одноэлектронного переноса. Поскольку потенциал первого пика ЭХВ 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-он сульфона [89] менее отрицателен, чем соответствующий потенциал пика на ЦВА 4,4'-динитродифениламина (Прил. рис. п 6), пик 1С был отнесен к одноэлектронному переносу на фрагмент Th(O)SO₂, тогда как пик 2С был связан с одноэлектронным восстановлением динитродифениламинового фрагмента. Потенциал E^{3C} фактически такой же, как E^{2C} на ЦВА соединений **1a**, **1b** (табл. 3.1). Следовательно, одноэлектронный пик 3С в ЦВА **1c** связан с образованием дианиона на динитродифениламиногруппе соединения **1c**. (Схема 3.4). Перенос дополнительных электронов на [A²⁻ – B^{•-}] приводит к его необратимому распаду с последующим ЭХВ продуктов, что связано с пиками 4С, 5С (рис. 3.1 с).

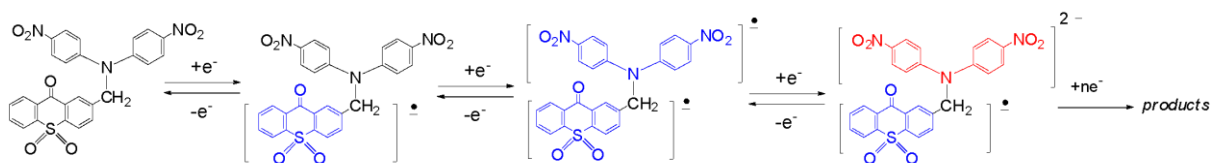


Схема 3.4. Механизм электрохимического восстановления **1c** в ДМФ. (Синим цветом - обозначен анион-радикальный фрагмент, красным цветом - дианионный фрагмент.)

ЭХВ соединения **1c** в MeCN (Прил. рис. п 10) сходно с ЭХВ в ДМФ. ЭХВ в MeCN характеризуется тремя последовательными обратимыми одноэлектронными процессами переноса электронов, проявляющимися в виде перекрывающихся пиков 1С, 2С и одноэлектронного обратимого пика 3С. Многоэлектронный необратимый пик 4С имеет более отрицательный потенциал (Табл. 3.1, Прил. рис. п 10 а). Одноэлектронный характер и обратимость первых трех процессов ЭХВ были доказаны путем моделирования ЦВА **1c** в MeCN в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.5$ В (Прил. рис. п 10 b, c; схема п 1, табл. п 1).

ЦВА **2a** в ДМФ характеризуется одним обратимым одноэлектронным пиком в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.5$ В (рис. 3.2 а). Циклические вольтамперограммы ЭХВ соединения **2b** в ДМФ характеризуются более сложной структурой (рис. 3.2 b, c). Ранее было показано, что ЭХВ сульфоксида 2-метил-9H-тиоксантен-9-она в MeCN представляет собой ЕЕ-процесс с двумя хорошо разделенными одноэлектронными и обратимыми пиками на ЦВА, соответствующими образованию долгоживущих АР и дианиона [89].

При ЭХВ **2b** пик 1С, связанный с образованием АР **2b** наблюдается лишь на втором и последующих циклах развертки потенциала (рис. 3.2 b), что, вероятно, связано с пассивацией поверхности рабочего электрода из-за образования полимерной полианилиновой пленки в следствие довольно легкого окисления **2b**. Второй обратимый одноэлектронный пик, характерный для ЕЕ-процесса, также не наблюдается на первом цикле развертки потенциала. Однако при обратном сканировании потенциала во всех циклах развертки наблюдался анодный пик 1А, связанный с окислением АР **2b**, (рис. 3.2 b), что указывает на активацию поверхности рабочего электрода при более отрицательных потенциалах. Устранение пассивации поверхности рабочего электрода было достигнуто путем изменения формы развертки потенциала с треугольной на трапецевидную с задержкой 10 с при потенциале E^{3C} (рис. 3.2 c, d). Лишь в этом случае наблюдались

обратимые пики 1C, 1A, 2C, 2A, характерные для ЕЕ-процесса ЭХВ **2b**. Природа дополнительных пиков 2'C и 2'A (рис. 3.2 с) подробно не исследовалась. Заметим, что пик 2'A пропадает при увеличении скорости развертки потенциала (>0.7 В/с, рис. 3.2 с). Напротив, токи пиков 2A, 2C увеличиваются с увеличением скорости развертки, что указывает на образование долгоживущего дианиона **2b**. Наблюдаемые особенности ЭХВ **2b** можно объяснить его способностью к легкому окислению с образованием соответствующей полианилиновой пленки, которая пассивирует поверхность рабочего электрода и препятствует переносу второго электрона на $\text{Th}(\text{O})\text{SO}_2$ фрагмент в первом цикле развертки потенциала. Отметим, что соединение **2b** подвергается легкому электрохимическому окислению (ЭХО) как в ДМФ, так и в MeCN, а ЦВА в окислительной области развертки потенциала характеризуется двумя одноэлектронными пиками с потенциалами 0.30 и 0.73 В в MeCN (Прил. рис. п 11 а). Действительно, соответствующий катион-радикал был обнаружен с помощью ЭПР спектроскопии при стационарном ЭХО на потенциале первого окислительного пика **2b** (Прил. рис. п 11 b). Необратимый пик 3C, наблюдаемый на соответствующей ЦВА во время ЭХВ **2b** (рис. 3.2 b), вероятно, связан с процессами, приводящими к разложению полимерной пленки. В результате, во втором и следующих циклах развертки потенциала, становится заметным обратимый перенос электрона на фрагмент $\text{Th}(\text{O})\text{SO}_2$ (пики на ЦВА 1C-1A). Задержка развертки потенциала при E^{3C} ускоряет распад полимерной пленки. Таким образом, становится возможным последующий перенос двух электронов (ЕЕ-процесс) (рис. 3.2 с,d).

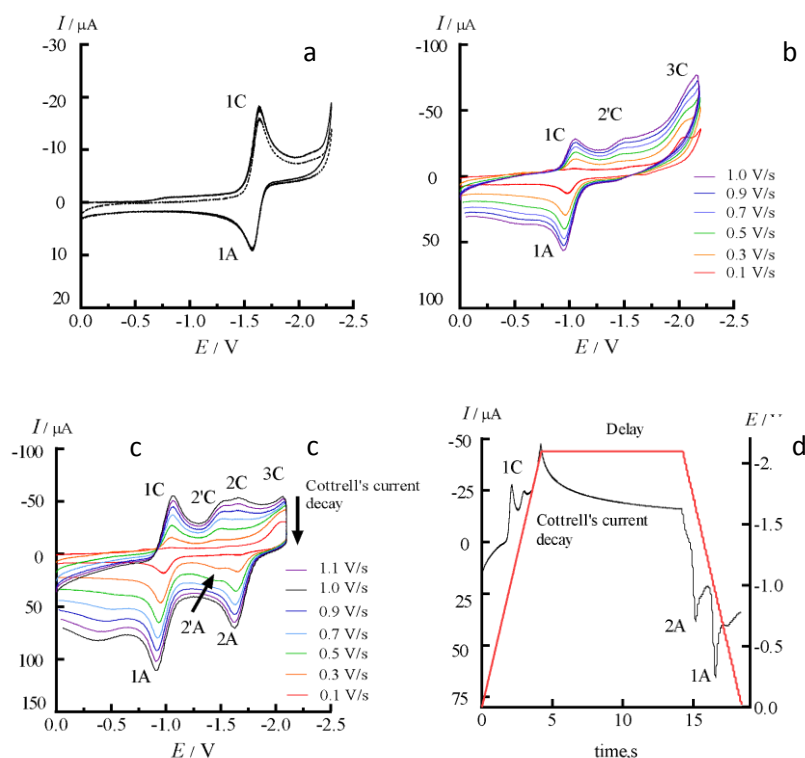


Рисунок 3.2. (а) ЦВА соединения **2a** в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.4$ В ($v=0.1$ В/с), (б) ЦВА соединения **2b** в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.3$ В при различных скоростях развертки потенциала, (с) ЦВА соединения **2b** в ДМФ с задержкой 10 секунд на потенциале пика, (д) пример временной зависимости вольтамперограммы (черная кривая) и потенциала (красные линии) соединения **2b** ($v=0.5$ В/с) с задержкой 10 секунд на потенциале пика.

Таким образом, 2-{{бис(4-аминофенил)аминометил}-9H Th(O)S/Th(O)SO₂ обладают электрохимической восстановительной активностью, демонстрируя обратимые процессы ЭХВ Е- и ЕЕ- типов соответственно. Соответствующие потенциалы пиков определяются тиоксантеноновыми фрагментами Th(O)S /Th(O)SO₂.

Отметим, что метиленовый мостик в тиоксантеноновых (S-оксидных) фрагментах в соединениях **2c, d** (схема 3.2, Y=CH₂) нарушает циклическое сопряжение π -электронной системы во фрагментах, делая соединения **2 c, d** неактивными по отношению к ЭХВ в исследованных диапазонах потенциалов (Прил. рис. п 12).

3.4. Анион радикалы соединений 1 а-с, 2 а,b

Для всех соединений с электрохимической восстановительной активностью спектры ЭПР соответствующих АР были получены при стационарном электролизе на потенциале первого восстановительного пика в ДМФ и MeCN (рис. 3.3). Соответствующие

экспериментальные константы изотропного сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ) и соответствующие константы, рассчитанные в растворе на уровне теории (U)B3LYP/6-31+G/PCM, показаны в таблице 3.2.

Динитродифениламиновый фрагмент соединения **1a** характеризуется более высокой электроноакцепторной способностью, чем фрагмент Th(O)S [89](схема 3.3, Прил. рис. п б). Это означает, что можно ожидать появление спектра ЭПР АР **1a**[$\dot{\text{A}}-\text{B}$] типа при стационарном ЭХВ **1a** на потенциале первого пика. Действительно, анализ сверхтонкой структуры (СТС) спектра ЭПР АР **1a** в ДМФ (рис. 3.3 а, табл. 3.2) указывает на образование частиц типа [$\dot{\text{A}}-\text{B}$], но с локализацией неспаренного электрона на одной нитробензольной субъединице динитродифениламино-фрагмента, как показано на схеме 3.3. Анализ спектра ЭПР АР **1a** в MeCN (рис. 3.3 б, табл. 3.2) показал сверхтонкие взаимодействия с ядрами ^1H и ^{14}N нитробензольного (НБ) и Th(O)S фрагментов. Различие в спектрах, измеренных в ДМФ и MeCN, можно объяснить более быстрой кинетикой электронного обмена между электронно-избыточными частицами и нейтральной формой **1a** в MeCN, чем в ДМФ, из-за более низкой вязкости MeCN при нормальных условиях (0.33 мПа/с для MeCN по сравнению с 0.80 мПа/с для ДМФ при 25°C), который приводит к появлению смеси АР типов [$\dot{\text{A}}-\text{B}$] и [$\text{A}^{2-}-\dot{\text{B}}$] в квазистационарных концентрациях при стационарном электролизе. (рис. 3.3б).

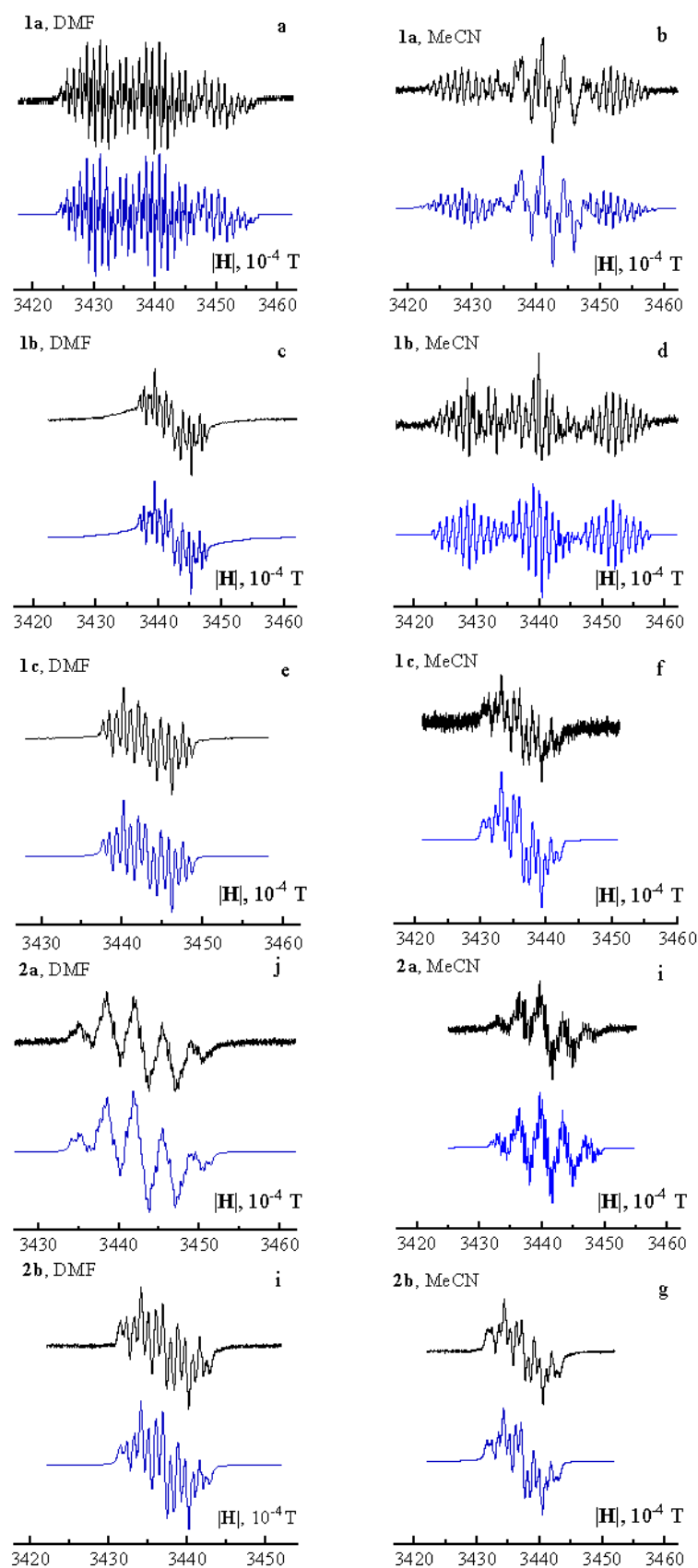


Рисунок 3. Спектры ЭПР АР соединений **1a-c**, **2a,b** полученные при стационарном электролизе на потенциале первого восстановительного пика в ДМФ и MeCN. (эксперимент-черный цвет, численная реконструкция - синий цвет).

Наблюдаемая сверхтонкая структура (СТС) только для одного фрагмента НБ в обоих случаях указывает на то, что второй фрагмент НБ «выключен» из сопряжения внутри динитродифениламинового фрагмента АР **1a** из-за стерических затруднений, вызванных сильным заторможенным вращением Th(O)S-CH₂- фрагмента. Этот факт был подтвержден расчетами методом DFT на уровне теории (U) B3LYP/6-31+G/PCM. Расчеты показали преобладание распределения спиновой плотности на одном нитробензольном фрагменте в оптимизированной конформации АР **1a** (рис. 3.4 а, табл. 3.2).

Таблица 3.2 Экспериментальные (MeCN, ДМФ) и рассчитанные методом DFT константы ИСТВ (G) для АР соединений **1a-c**, **2a,b**^a

АР	Эксперимент		(U)B3LYP/6-31+G*/PCM ^b
	ДМФ	MeCN	
1a^c	$[A^{\bullet-} - B]$: 9.65(N ^{4'}), 0.48(N ¹²), 3.26(H ^{3',5'}), 1.05(H ^{2',6'}) $[A^{2-} - B^{\bullet-}]$: Не наблюдается	$[A^{\bullet-} - B]$: 11.08(N ^{4'}), 0.59(N ¹²), 3.33 (H ^{3',5'}), 1.02(H ^{2',6'}), 2.07(2H ¹¹) ^d ; $[A^{2-} - B^{\bullet-}]$: 3.41(H ³), 3.29(H ⁶), 3.28(H ⁸), 3.16(H ¹), 0.97(H ⁷), 0.95(2H ¹¹) ^d , 0.41(H ⁵), 0.23(H ⁴)	$[A^{\bullet-} - B]$: 9.57(N ^{4'}), - 0.89(N ¹²), - 3.96(H ^{3',5'}) ^d , - 1.65(H ^{2',6'}) ^d
1b	$[A^{\bullet-} - B]$: Не наблюдается $[A - B^{\bullet-}]$: 2.88(H ³), 2.62(H ⁶), 1.75(H ⁸), 1.66(H ¹), 0.68(H ⁷), 0.06(2H ¹¹) ^d , 0.64(H ⁵), 0.05(H ⁴)	$[A^{\bullet-} - B]$: 11.62(N ^{4'}), 1.01(N ¹²), 3.32(H ^{3',5'}), 1.10(H ^{2',6'}); $[A - B^{\bullet-}]$: 3.40(H ³), 3.39(H ⁶), 2.91(H ⁸), 2.90(H ¹), 1.29(H ⁷), 0.98(2H ¹¹) ^d , 0.03(H ⁵), 0.02(H ⁴)	$[A^{\bullet-} - B]$: 7.41(N ^{4'}), - 1.68(N ¹²), - 3.40(H ^{3',5'}) ^d , 1.36(H ^{2',6'}) ^d
1c	$[A - B^{\bullet-}]$: 2.55(H ³), 2.11(H ⁶), 1.92(H ¹), 1.75(H ⁸), 0.98(H ⁴), 0.77(H ⁵), 0.63(H ⁷), 0.10(2H ¹¹) ^d	$[A - B^{\bullet-}]$: 3.01(H ³), 2.64(H ⁶), 1.85(H ¹), 1.83(H ⁸), 0.87(H ⁴), 0.79(H ⁵), 0.16(H ⁷), 0.13(2H ¹¹) ^d	$[A - B^{\bullet-}]$: - 4.03(H ³), - 3.10(H ⁶), - 2.15(H ¹), - 2.06(H ⁸), 1.40(H ⁴), 1.07(H ⁵), 0.41(H ⁷), 0.25(2H ¹¹) ^d ,
2a	3.64(H ⁶), 3.29(H ³), 3.15(H ¹), 3.09(H ⁸), 1.25(H ⁷), 0.988(H ⁵), 0.82(H ⁴), 0.47(2H ¹¹) ^d	3.73(H ⁶), 3.60(H ³), 3.29(H ¹), 3.12(H ⁸), 0.99(H ⁷), 0.41(H ⁵), 0.33(H ⁴), 0.89(2H ¹¹) ^d	- 4.78(H ⁶), - 4.43(H ³), - 4.36(H ¹), - 4.32(H ⁸), 1.67(H ⁷), 0.99(H ⁵), 0.91(H ⁴), - 0.67(2H ¹¹) ^d
2b	2.93(H ⁶), 2.75(H ³), 1.79(H ¹), 1.78(H ⁸), 0.78(H ⁴), 0.76(H ⁷), 0.27(2H ¹¹) ^d , 0.27(H ⁵)	2.88(H ⁶), 2.81(H ³), 1.89(H ¹), 1.87(H ⁸), 0.75(H ⁴), 0.75(H ⁷), 0.29(2H ¹¹) ^d , 0.27(H ⁵)	- 3.46(H ⁶), - 3.15(H ³), - 2.31(H ¹), - 2.28(H ⁸), 1.14(H ⁴), 0.46(H ⁷), - 0.15(aH ¹¹) ^d , 0.09(H ⁵)

[a]Номера атомов Н, N такие же как для атомов С с которыми они связаны (Схема 3.1).

[b]Параметры PCM модели для описания влияния растворителя были следующими: диэлектрическая константа, 36.63; эффективный радиус, 1.385 Å.

[c] ЭПР спектр: ДМФ- $[A^{\bullet-} - B]$ частица, MeCN - суперпозиция $[A^{\bullet-} - B]$ и $[A^{2-} - B^{\bullet-}]$ частиц.

[d] Константы СТВ были усреднены в соответствии с моделью двойного ядерного обмена

Отметим, что в спектре ЭПР АР 4,4'-динитродифениламина наблюдалась делокализация неспаренного электрона на обоих нитробензольных фрагментах (Прил. рис. п 7) из-за динамической гибкости АР, определяемой вращением бензольных колец вокруг связей CN в быстром динамическом режиме и способности дифениламинового фрагмента к пирамидальной инверсии.

Стационарный электролиз при потенциале первого пика ЭХВ соединения **1b** приводит к образованию смеси АР типов $[A^{\bullet}-B]$ и $[A-B^{\bullet}]$ в MeCN (рис. 3.3 d). При этом в спектре ЭПР АР **1b** в ДМФ наблюдался только частицы типа $[A-B^{\bullet}]$ (рис. 3.3 c). Расчеты DFT предсказывают АР **1b** только типа $[A^{\bullet}-B]$ и недооценивают влияние ДМФ на распределение спиновой плотности в тиоксантен-9-он сульфоксидном фрагменте АР (рис. 3.4 b, табл. 3.2).

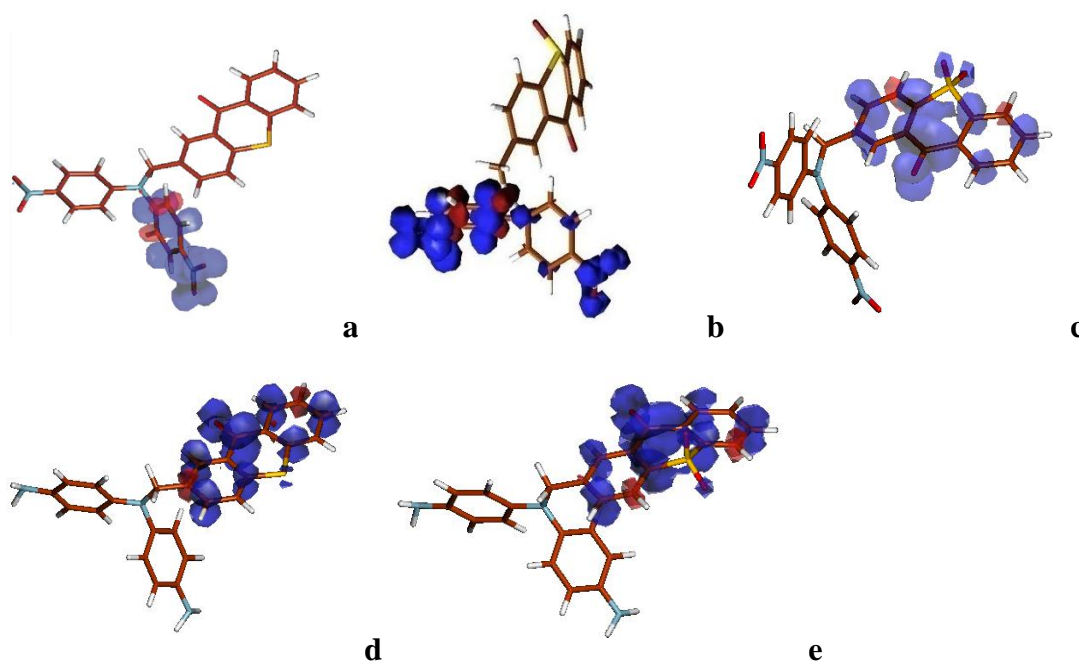


Рисунок 3.4. Рассчитанные методом DFT на уровне(U)B3LYP/6-31+G*/PCM распределения полной спиновой плотности в АР: (a) **1a**, (b) **1b**, (c) **1c**, (d) **2a**, (e) **2b** в их оптимизированных конформация в растворе. Отрицательная спиновая плотность указана красным цветом.

ЭХВ соединения **1c** как в ДМФ, так и в MeCN приводит к образованию АР типа $[A-B^{\bullet}]$ (рис. 3.3 e, f). Увеличение напряжения электролиза не влияет на форму сигналов ЭПР, что свидетельствует об образовании АР типов $[A-B^{\bullet}]$ или $[A^{2+}-B^{\bullet}]$, которые нельзя различить только по данным ЭПР. Промежуточный АР типа $[A^{\bullet}-B^{\bullet}]$ (схема 3.4) не наблюдался, вероятно, из-за интенсивного обмена электронами между заряженной и нейтральной формами соединений. Более сильные электроноакцепторные свойства

фрагмента $\text{Th}(\text{O})\text{SO}_2$ по сравнению с динитродифениламино-группой соединения **1c** привели к локализации неспаренного электрона на фрагменте S,S-диоксида тиоксантен-9-она, что полностью подтверждено результатами расчетов DFT (рис. 3.4 с, табл. 3.2).

Одноэлектронное ЭХВ соединений **2a,b** привело к образованию соответствующих AP только типа $[\text{A}-\text{B}^\bullet]$ (рис. 3.3 g-j), что хорошо согласуется с данными DFT расчетов (рис. 3.4 d, e). Никаких дополнительных сигналов ЭПР не наблюдалось в диапазоне потенциалов электролиза $0 > E > -2.2$ В, что указывает на хорошо известную электрохимическую инертность дифенилдиаминовых групп в области восстановительных потенциалов.

3.5. Термическая стабильность групп на основе тиоксантен-9-она

Несмотря на то, что полиимиды с ароматическими звеньями в полимерной цепи обладают высокой термостабильностью [106–108], присутствие различных боковых или мостиковых групп может привести к снижению термостабильности полимеров из-за более низкой термостойкости этих групп [109]. Поэтому термическое поведение групп $\text{Th}(\text{O})\text{S}$, $\text{Th}(\text{O})\text{SO}$, $\text{Th}(\text{O})\text{SO}_2$ в молекулах **1a-c** было изучено методом термогравиметрии в инертной и окислительной атмосфере (рис. 3.5 а, b). Соединения **2a, b** изучались только в инертной атмосфере (рис. 3.5 с) из-за термической нестабильности NH_2 -групп в присутствии кислорода. Данные анализа ТГ показали, что значения $T_{3\%}$ составили 302°C (**1a**), 288°C (**1b**), 272°C (**1c**) в атмосфере гелия и 319°C (**1a**), 306°C (**1b**), 305°C (**1c**) в окислительных условиях (гелий-кислородной смеси (80:20)) (рис. 3.5 а, b). Для сравнения были изучены предшественники электроактивных групп на основе тиоксантена: 2-метил-9H-тиоксантен-9-она (**1**), его S-оксид (**3**) и S, S-диоксид (**2**) (рис. 3.5 d).

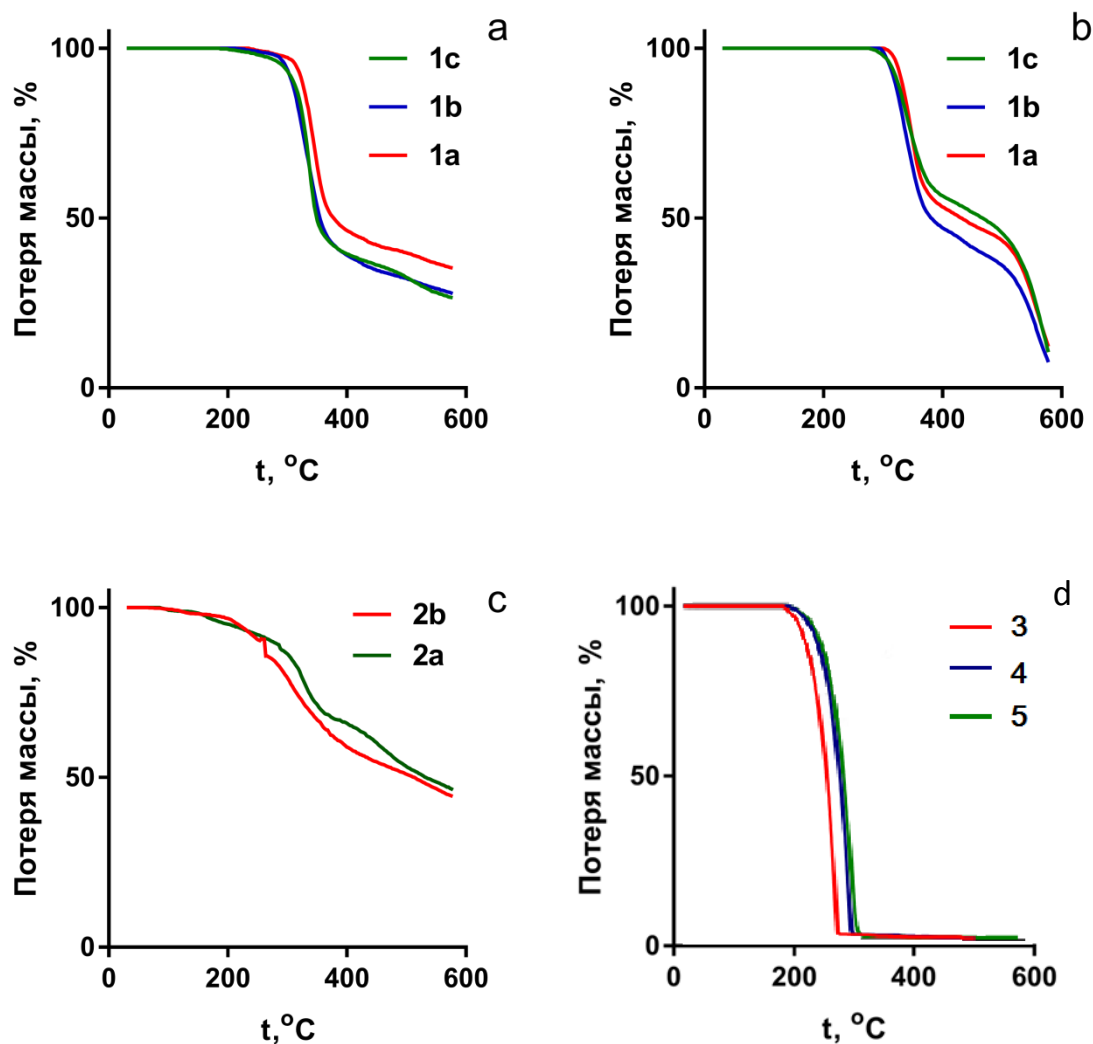


Рисунок 3.5. Кривые ТГ анализа соединений **1a, 1b, 1c**: (a) инертная атмосфера He, (b) окислительная атмосфера O₂; (c) ТГ кривые соединений **2a,b**; (d) соединений **1,2,3** в атмосфере He.

Для соединений **2a, 2b** значения $T_{3\%}$ равны 186°C и 193°C в атмосфере гелия. Кривые ТГ соединений **1-3** показывают 100% потерю массы при температурах выше 200°C, а наблюдаемые термические процессы представляют собой испарение соединений **3-5** без разложения.

Отметим, что более низкие значения $T_{3\%}$ для соединений **2a, b** по сравнению с соединениями **1a-c** можно объяснить более низкой термической стабильностью диаминодифенильных фрагментов.

Таким образом, анализ данных термогравиметрии указывает на достаточную термическую стабильность групп Th(O)S, Th(O)SO, Th(O)SO₂ для их введения в полиимидную цепь в виде боковых групп с сохранением исходной химической структуры

тиоксантиенового остова. Следует отметить, что в исследуемой серии **1a-c** соединение **1a**, в котором атом серы не связан с атомом кислорода, проявляет наибольшую термическую стабильность. Окислительная атмосфера увеличивает значение $T_{3\%}$ для всех исследованных соединений. Стабилизирующее действие кислорода в атмосфере ТГ на начальные уровни разложения (рис. 3.5. а, б) можно объяснить образованием термически стабильных радикальных частиц, как было показано ранее [110].

3.6 Заключение к главе 3

Таким образом, были синтезированы новые 2-{{[бис(4-нитрофенил)]аминометил}-9H-тиоксантен-9-оны **1a-c** посредством реакции нуклеофильного замещения атома брома 2-бромметил-9H-тиоксантен-9-она и его S-оксидных производных на 4,4'-динитродифениламиновою группу в MeCN в присутствии K_2CO_3 . Восстановление динитросоединений **1a-c** Zn в AcOH приводит к образованию соответствующих производных 2-{{[бис (4-аминофенил)] аминметил} -9H-тиоксантиенонов **2b** и **2c, d**. Из них только **2b** обладает электрохимической восстановительной активностью. При использовании этой восстановительной системы для восстановления соединений **1a, b** наблюдалась гидродезоксигенация группы C=O во фрагментах Th(O)S, Th(O)SO.

Катализируемое гидразин гидратом восстановление соединений **1a, b** с в присутствии Pd/C катализатора дает 2-{{[бис(4-аминофенил)]аминометил}-9H-тиоксантен-9-он **2a** в обоих случаях.

Первые три стадии ЭХВ динитросоединений **1a-c** в ДМФ и MeCN представляют собой последовательные обратимые процессы одноэлектронного переноса. Их потенциалы пиков определяются соотношением электроноакцепторной способности (потенциалов восстановления) динитродифениламинового- и Th(O)S, Th(O)SO фрагментов, которое приводит к образованию анион-радикальных частиц двухфрагментного типа с соответствующей локализацией неспаренного электрона.

ЭХВ соединений 2-{{[бис (4 аминофенил) аминметил}-9H Th(O)S/Th(O)SO₂**2a, b**— представляет собой обратимые процессы переноса электронов E- и EE-типов, соответственно. АР соединений **2a, b** являются долгоживущими и характеризуются локализацией неспаренного электрона на 9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксидном фрагменте .

Соединения **2a, b** являются мономерами для последующего синтеза соответствующих полиимидов с электроактивными боковыми группами тиоксантен-9-онового ряда. Эти группы обладают низкими электрохимическими потенциалами восстановления, обратимостью к одноэлектронному переносу и высокой термической стабильностью.

ГЛАВА 4. Полиимиды с пendantsными группами 9H-тиоксантен-9-онового ряда

4.1 Введение

Одним из способов вариации структуры электроактивного полимера является введение в структуру полимера электрохимически активных пendantsных групп, что приводит к изменению энергетики граничных молекулярных орбиталей фрагмента полимерной цепи, ширины запрещенной зоны, электрохимических и электрохромных характеристик.

Амбиполярные ПИ с боковыми группами на основе антрахинона продемонстрировали очень высокую термостабильность и характеристики униполярной энергозависимой DRAM [111] и SRAM [79] памяти. Эти ПИ также обладают сильным электрохромным поглощением в УФ-видимой области и в ближнем инфракрасном диапазоне, но ЗУ на их основе продемонстрировали относительно высокое напряжение ON/OFF переключений (± 3.9 В).

Как отмечалось выше (см. главу 2), производные 9H-тиоксантен-9-она обладают сходными с антрахиноном электрохимическими свойствами, более высоким дипольным моментом в нейтральном состоянии и различными восстановительными потенциалами, которые определяются степенью окисления атома серы. Это позволяет относительно легко синтезировать структурно-подобные пendantsные группы с разными электрохимическими характеристиками, которые могут привести к целевой вариации электрических свойств соответствующих полиимидов. Синтезированные на основе 9H-тиоксантен-9-оновых производных целевые мономеры для полиимидного синтеза также продемонстрировали низкие потенциалы ЭХВ и высокую термическую стабильность. В настоящей главе описан синтез ПИ с ранее неизвестными пendantsными группами тиоксантенонового ряда, изложены результаты исследований ключевых свойств этих ПИ, а также описаны особенности морфологии тонких слоев полимерных пленок, изготовление, и свойства модельных ЗУ с диэлектрическим слоем на основе новых ПИ.

Существенное внимание уделено исследованиям окислительно-восстановительного электрохромизма новых ПИ с целью получения информации о природе частиц, образующихся в слое ПИ при электронном переносе и в условиях транспорта электронов внутри полимерного слоя. Электрохромные исследования также выполнялись с целью оценки возможности применения новых ПИ в оптоэлектронных устройствах.

4.1. Синтез полиимидов

Синтез полиимидов с боковыми группами Th(O)S (**PI 1**) и Th(O)SO₂ (**PI 2**) проводили двухстадийным методом, включающим получение соответствующих полиамидокислот с

последующей химической имидизацией (схема 4.1). Синтезированные ПИ очищали двойным переосаждением из раствора ДМАц в этанол.

Полиимид на основе диаминодифениламина с такой же структурой цепи, но без боковых групп (**PI 3**) и ПИ с боковой группой антрахинонового типа (**PI 4**, ранее описанный в работе [79]) были синтезированы и использованы в качестве стандартов для сравнения электрохимических свойств. Выходы полимеров составили 89-94% (табл. 4.1).

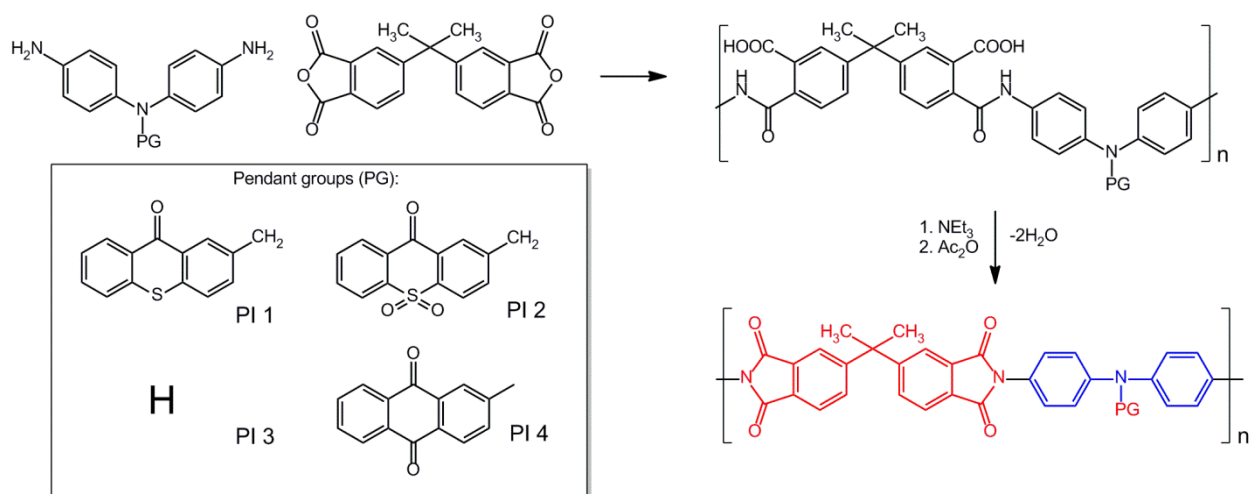


Схема 4.1 Синтез полиимидов. Красным цветом показаны электроноакцепторные фрагменты ПИ, включая пendantsкие группы, синим цветом обозначен электронодонорный фрагмент.

Структуры ПИ были подтверждены соответствующими ИК-спектрами, которые показали характерные частоты асимметричных и симметричных валентных колебаний групп C=O при 1784 ± 2 , 1724 ± 2 cm^{-1} , соответственно, валентных колебаний C-N группы при частоте 1364 ± 7 cm^{-1} и деформационных колебаний группы C=O при 721 ± 7 cm^{-1} , которые характерны для имидных колец (Прил. рис. п 13). Собственная вязкость, средневесовая молекулярная масса (M_w), среднечисловая молекулярная масса (M_n) и индекс полидисперсности (PDI) **PI 1-4** сведены в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 Выходы, характеристические вязкости, молекулярные веса, индекс полидисперсности, температуры стеклования и результаты ТГ анализа для **PI 1-4**.

ПИ	Выход, %	η_{inh}^a , дЛ/г	M_n	M_w	PDI^b	T_g , °C	$T_{3\%}$, °C He	$T_{3\%}$, °C He:O ₂
PI 1	90	0.48	41000	146000	3.6	326	422	402
PI 2	89	0.51	43000	154000	3.6	282	401	399
PI 3	94	0.57	48000	162000	3.4	299	482	470
PI 4^c	91	0.62	58000	186000	3.2	330	502	501

[a] Измерения проводились при 25°C в ДМАц, концентрация полимера 0.5 г·дл⁻¹ [b] Индекс полидисперсности (M_w/M_n)

[c] Описанные ранее значения M_w , M_n для **PI 4** составляли 169000. 70500 соответственно [79].

Молекулярная масса и собственная вязкость всех синтезированных ПИ достаточно высоки для получения гибких пленок. Значения T_g **PI 1-4**, оцененные по кривым ДСК, находились в диапазоне температур 282–330°C (табл. 4.1). Данные ДСК не показали никаких доказательств кристаллизации или плавления, ясно указывая на аморфную структуру полимеров. **PI 2** показал более низкое значение T_g , чем **PI 1**, из-за наличия объемных групп SO₂ (табл. 4.1). **PI 1-4** плохо растворяются в большинстве обычных органических растворителей. Заметная растворимость (1-3% раствор) была обнаружена для следующих растворителей: ДМАц, ДМСО и ТГФ, при этом **PI 1-4** не растворялись в MeCN. Растворимость ПИ в ДМАц была использована для нанесения ПИ пленок на поверхность плоского Pt и ITO электродов, для исследования их электрохимических и электрохромных свойств. Относительно хорошая растворимость ПИ наблюдалась только в ГПИФ. По этой причине именно этот растворитель использовался для изготовления модельных ЗУ.

4.2. Термическая стабильность PI 1-4

Термические свойства **PI 1-4** были изучены методом термогравиметрии в инертной атмосфере He и в окислительных условиях (He:O₂ / 80:20) (рис. 4.2). Данные анализа ТГ (табл. 4.1) показали высокую термическую стабильность всех ПИ.

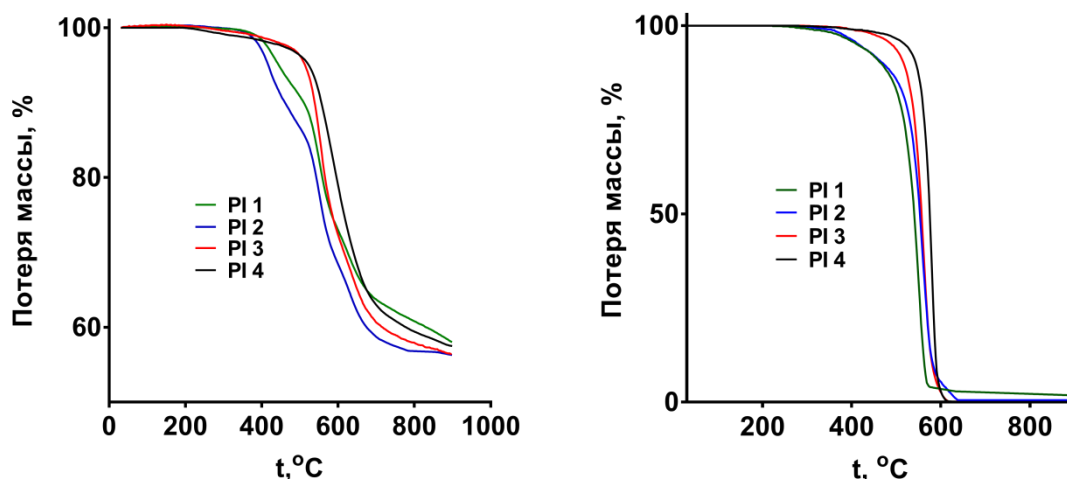


Рисунок 4.2 Термогравиметрический анализ **PI 1-4**:**(a)** в инертной атмосфере *He*, **(b)** в окислительной атмосфере *He:O₂/80:20*.

Термостабильность **PI 4** была максимальной среди исследованных ПИ и оказалась близкой к описанной ранее [79]. Введение боковых групп на основе 9*H*-тиоксантен-9-она (**PI 1,2**) привело к снижению термостабильности по сравнению с **PI 4**, а **PI 1** оказался более термоустойчивыми, чем **PI 2** (табл. 4.1). Этот факт коррелирует с тенденцией термостабильности групп, наблюдаемой для мономеров с тиоксантеновыми группами: боковая группа, в которой атом серы не связан с атомом кислорода, проявляет более высокую термостабильность (Глава 3, [112]). Полиимиды **PI 1,2** продемонстрировали достаточную термическую стабильность для использования в технологиях запоминающих устройств на основе полимеров.

4.3. Электрохимические характеристики тонких пленок полимеров

Исследования ЭХВ и ЭХО синтезированных ПИ были выполнены методом тонкослойной циклической вольтамперометрии. Для получения тонких слоев ПИ на поверхности рабочего электрода 1% растворы **PI 1-4** в ДМАц наносили на рабочий Pt дисковый электрод с помощью мини-центрифуги, оснащенной специально разработанной насадкой для центрифугирования электродов для электрохимических экспериментов (Прил. рис. п 1) с последующей сушкой в вакууме. Циклическая вольтамперометрия проводилась с рабочим электродом, модифицированным ПИ, в MeCN обычным способом в восстановительной и окислительной областях потенциалов. Потенциалы полуволны и соответствующие рассчитанные уровни энергии НВМО/ВЗМО для **PI 1-4** показаны в таблице 4.2.

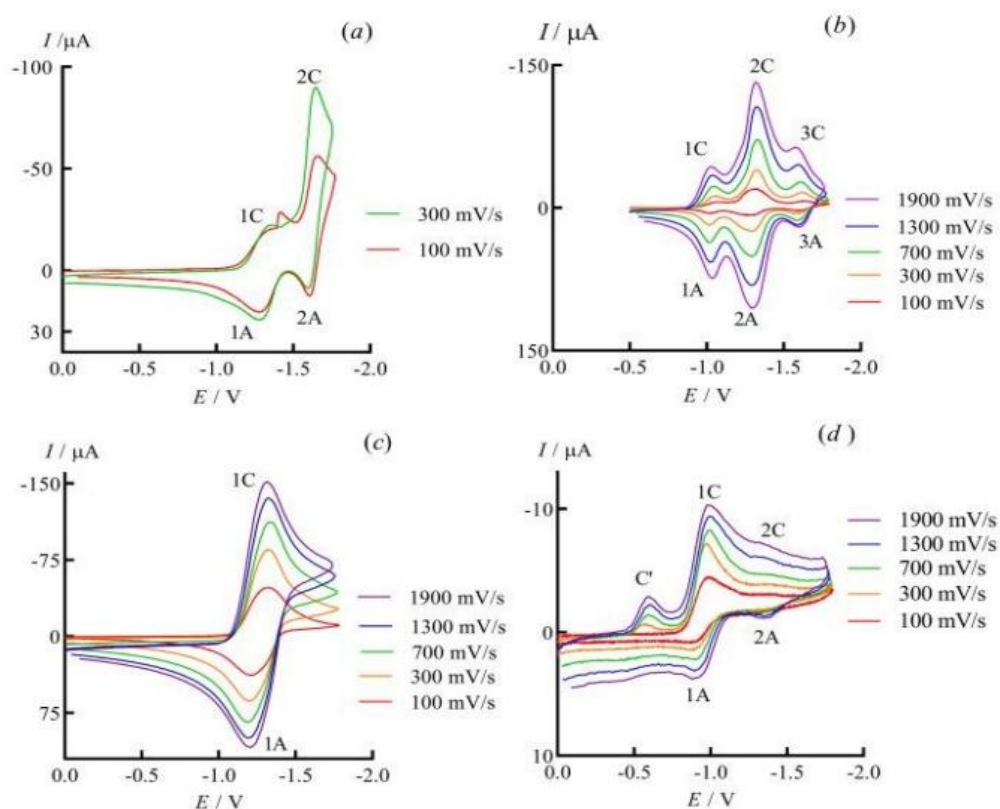


Рисунок 4.3. Вольтамперные кривые ПИ пленок в MeCN при различных скоростях развертки потенциала (обозначены цветом): (a) **PI 1** ($0 < E < -1.8$ В), (b) **PI 2** ($-0.5 < E < -1.8$ В), (c) **PI 3** ($0 < E < -1.8$ В), (d) **PI 4** ($0 < E < -1.8$ В)

ЦВА пленки **PI 1** в диапазоне восстановительных потенциалов характеризуется двумя обратимыми волнами (пики 1C-1A, 2C-2A) (рис. 4.3 а), тогда как для пленки **PI 2** (рис. 4.3 б) наблюдались три обратимые волны. Пики 2C, 2A на ЦВА-кривых пленки **PI 1** (рис. 4.3 а) связаны с одноэлектронным обратимым переносом на боковую группу Th(O)S. Соответствующие потенциалы пиков (табл. 3.1) близки к наблюдаемым пикам в ЦВА **2a** (схема 3.2) [112]. Волны 1C-1A, 3C-3A для пленки **PI 2** связаны с последовательным переносом двух электронов на Th(O)SO₂ боковую группу согласно ЕЕ- процессу ЭХВ соединения **2b** (схема 3.2) [112].

На циклических вольтамперограммах пленок **PI 1**, **PI 2** наблюдались дополнительные обратимые волны почти при одинаковых потенциалах (1C-1A для пленки **PI 1** и 2C-2A для пленки **PI 2**, рис. 4.3). Поскольку для пленки **PI 3**, не содержащей в полимерной структуре пendants групп, наблюдалась только одна обратимая волна (1C-1A, рис. 4.3с), то рассматриваемые волны на ЦВА кривых **PI 1** и **PI 2** можно отнести к переносу электронов на электроноакцепторный фрагмент полимерной цепи (схема 4.1). Для **PI 1–4** в исследованном диапазоне потенциалов не наблюдалось дополнительных волн,

связанных с образованием дианионных состояний электроноакцепторных цепных блоков (рис. 4.3).

Однако на вольтамперограммах ПИ, полученных конденсацией пиромеллитового диангидрида с различными диаминами, были обнаружены волны, соответствующие двухэлектронному переносу на пиромеллитимидную группу с образованием ее дианионного состояния [113].

Для лучшего понимания природы волн на кривых ЦВА исследуемых ПИ, связанных с переносом электрона на полимерную цепь, были выполнены эксперименты по ЭХВ 4,4'- (гексафторизопропилиден) дифталевого ангидрида (6FDA) в ДМФ (Прил. рис. п 14 а, b). В диапазоне потенциалов $0.0 > E > -1.3$ В ЦВА 6FDA характеризуется двумя одноэлектронными обратимыми волнами при одинаковых потенциалах, связанных с последовательным переносом двух электронов на симметричные фрагменты молекулы 6FDA. Вторая волна на ЦВА кривой, наблюдаемая при высоких отрицательных потенциалах, представляет собой ЕС-процесс, связанный с образованием нестабильных дианионных состояний обоих фрагментов молекулы 6FDA (Прил. рис. п 14 b). При ЭХВ раствора

Таблица 4.2. Значения^a потенциалов пиков и потенциалов полувольт (В), полученные из тонкослойной ЦВА пленок **PI 1-4**, и их энергетические уровни НВМО/ВЗМО^b

ПИ		ΔE^1		НВМО, эВ		ΔE^2			ΔE^3			ΔE^1		ВЗМО, эВ	E_g^{CV}
PI 1	-1.35 -1.28	0.07	-1.31	3.05	-1.65 -1.61	0.04	-1.63	—	—	—	1.20 1.08	0.12	1.14	5.51	2.46
PI 2	-1.05 -1.01	0.04	-1.03	3.34	-1.32 -1.29	0.03	-1.31	-1.62 -1.59	0.03	-1.61	1.22 1.12	0.10	1.17	5.54	2.20
PI 3	-1.32 -1.21	0.11	-1.27	3.10	—	—	—	—	—	—	1.14 1.00	0.14	1.07	5.44	2.34
PI 4	-0.99 -0.91	0.08	-0.95	3.42	-1.39 -1.35	0.04	-1.37	—	—	—	1.31 1.22	0.09	1.27	5.64	2.22

[a] Потенциалы измерены относительно НКЭ при скорости развертки $v=0.1$ В/с. Значение $E_{1/2}$ вычислялось по формуле; буквы “А” и “С” обозначают анодные и катодные ветви на ВА кривой. Для потенциалов была введена IR-коррекция. ΔE^{1-3} вычислялись как разница между потенциалами анодного и катодного пика для каждого шага ЭХВ и ЭХО.

[b] E_g^{CV} (ширина запрещенной зоны) вычислялась как разница между уровнями энергии ВЗМО и НВМО полученных с помощью ВА измерений. Энергий ВЗМО и НВМО были вычислены из значений $E_{1/2}$ и были отнесены к ферроцену (4.8 эВ). Энергий ВЗМО и НВМО для **PI 4** полученные в данной работе хорошо соотносятся со значениями полученными в статье [79]

6FDA в ДМФ на потенциале пика 2С наблюдался неразрешенный спектр ЭПР, что доказывает обратимость переноса электрона на первой стадии ЭХВ (Прил. рис. 14 с).

Эти результаты указывают на возможность обратимого переноса двух электронов на имидные фрагменты полимерной цепи практически при одинаковых потенциалах, а на ЦВА-кривых полиимидов детектируется двухэлектронная обратимая волна (рис. 4.3 b, c). Этот факт полностью объясняет соотношение 2:1 токов пиков 2С/1С, наблюдаемое на циклических вольтамперограммах **PI 2** (рис. 4.3 b).

Обратимая волна 1С-1А пленки **PI 4** возникает в результате переноса двух электронов на полимерную цепь и одного электрона на пendantsкую группу антрахинона при очень близких потенциалах. Пики 2С, 2А (рис. 4.3 d) связаны с образованием дианионного состояния боковой группы антрахинона. Наблюдаемое восстановительное электрохимическое поведение пленки **PI 4** аналогично описанному в [79]. Однако, авторы работы [79] не объяснили большую разницу в токах, наблюдаемую для первого и второго пиков ЭХВ для **PI 4** (рис. 4.3 d). Отметим, что частичное сопряжение электронных систем антрахинона и дифениламинового фрагментов в **PI 4** приводит к наименее отрицательному потенциалу $E_{1/2}$ первой волны **PI 4** по сравнению с соответствующими потенциалами **PI 1-3** (рис. 4.3, табл. 4.2.).

На циклических вольтамперограммах ЭХО **PI 1-4** наблюдается одна волна (Прил. рис. п 15). Катодные пики наблюдались во всех случаях, что делает возможным определение соответствующих значений $E_{1/2}$ (табл. 4.2).

Отметим в итоге, что полиимиды **PI 1, 3** показали более низкие уровни энергии НВМО по сравнению с ПИ с более электронно-акцепторными боковыми группами (**PI 2,4**), в то время как уровни энергии ВЗМО показали обратную тенденцию (табл. 4.2). **PI 1** с пendantsкой группой Th(O)S характеризуется большей шириной запрещенной зоны, по сравнению с **PI 2,4**.

4.4 Оптические и электрохромные свойства **PI 1-4**

Нейтральные формы пленок **PI 1-3** имеют слабый желтый цвет, а пленка **PI 4** оранжевого цвета (Прил. рис. п 16). Оптические свойства нейтральных пленок **PI 1-4** показаны в таблице 4.3. Соответствующие УФ-видимые спектры характеризуются двумя основными максимумами поглощения в УФ-области, тогда как пленка **PI 4** имеет дополнительную полосу поглощения в видимой области (табл. 4.3).

Таблица 4.3 Оптические свойства^a нейтральных пленок **PI 1-4**

ПИ	λ_1 , нм	λ_2 , нм	λ_3 , нм	λ_{onset} , нм	НВМО ^{Opt} , эВ	E_g^{Opt} , эВ
PI 1	297	323	—	512	3.08	2.42
PI 2	294	336	—	567	3.35	2.19
PI 3	297	320	—	534	3.11	2.32
PI 4	309	353	460	562	3.46	2.21

^a E_g^{Opt} - это оптическая ширина запрещенной зоны рассчитанная для ПИ пленок. $E_g^{\text{Opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$. НВМО^{Opt} - это значение уровня энергии НВМО рассчитанное как разница между значением уровня энергии ВЗМО полученное из данных ЦВА и E_g^{Opt} .

Ширины запрещенных зон (E_g), рассчитанные с использованием данных ЦВА (табл. 4.2) и оптических данных (табл. 4.3), хорошо согласуются. **PI 1** с боковой группой Th(O)S имеет наибольшее значение E_g . Введение более сильных электроноакцепторных пendants групп (**PI 2,4**) привело к снижению E_g , сопровождающемуся увеличением абсолютных значений уровней энергии НВМО (табл. 4.2, 4.3).

Электрохромные свойства пленок **PI 1-4** изучены с помощью ячейки и по методике, описанными в Главе 2. Результаты электрохромных измерений пленок **PI 1-4** в восстановительной и окислительной области потенциалов представлены на рисунках 4.4 и 4.6 и суммированы в таблице 4.4

Таблица 4.4 Полосы поглощения **PI 1-4** в дифференциальных UV-Vis-NIR спектрах, измеренных на ИТО-электроде с нанесенным слоем пленки ПИ в MeCN при ЭХВ/ЭХО

Электрохимическое восстановление			
	λ_1 , нм	λ_2 , нм	λ_3 , нм
PI 1	363	409	683
PI 2	355		644
PI 3	354	467 ^a	509 ^a
PI 4	344	386	566
Электрохимическое окисление			
	λ_1 , нм	λ_2 , нм	λ_3 , нм
PI 1	378	446	754
PI 2	378	488	772
PI 3	376	443, 478	766
PI 4	395	463	780

^a Полосы поглощения низкой интенсивности (рис 4.4 с)

Электрохромное поведение пленок **PI 1-4** в отрицательном диапазоне потенциалов приводит к появлению положительных полос поглощения (λ_1) в УФ-области, которые увеличиваются во всем диапазоне приложенных потенциалов для **PI 1,3** (рис. 4.4). Для **PI 1,2,4** новые полосы поглощения (λ_3 , табл. 4.4, рис. 4.4 a, b, d) наблюдались в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне, когда приложенный потенциал достигал значений, соответствующих переносу электрона на пendantsкие группы (рис. 4.3). Поскольку **PI 3** не имеет в своей структуре боковых групп, полоса поглощения λ_1 может быть связана с электронными переходами частиц, образованными в результате переноса электрона на полимерную цепь. Для ПИ с боковыми группами (**PI 1,2,4**) полосы поглощения λ_3 можно отнести к образованию ионных состояний боковых групп. Для группы Th(O)S возможно только анион-радикальное состояние в исследованном диапазоне потенциалов из-за механизма его ЭХВ, описанного ранее [89,112]. Между тем, Th(O)SO₂ [112] и антрахиноновая боковые группы при ЭХВ показали ЕЕ-процесс с образованием дианионов (рис. 4.3 b, d).

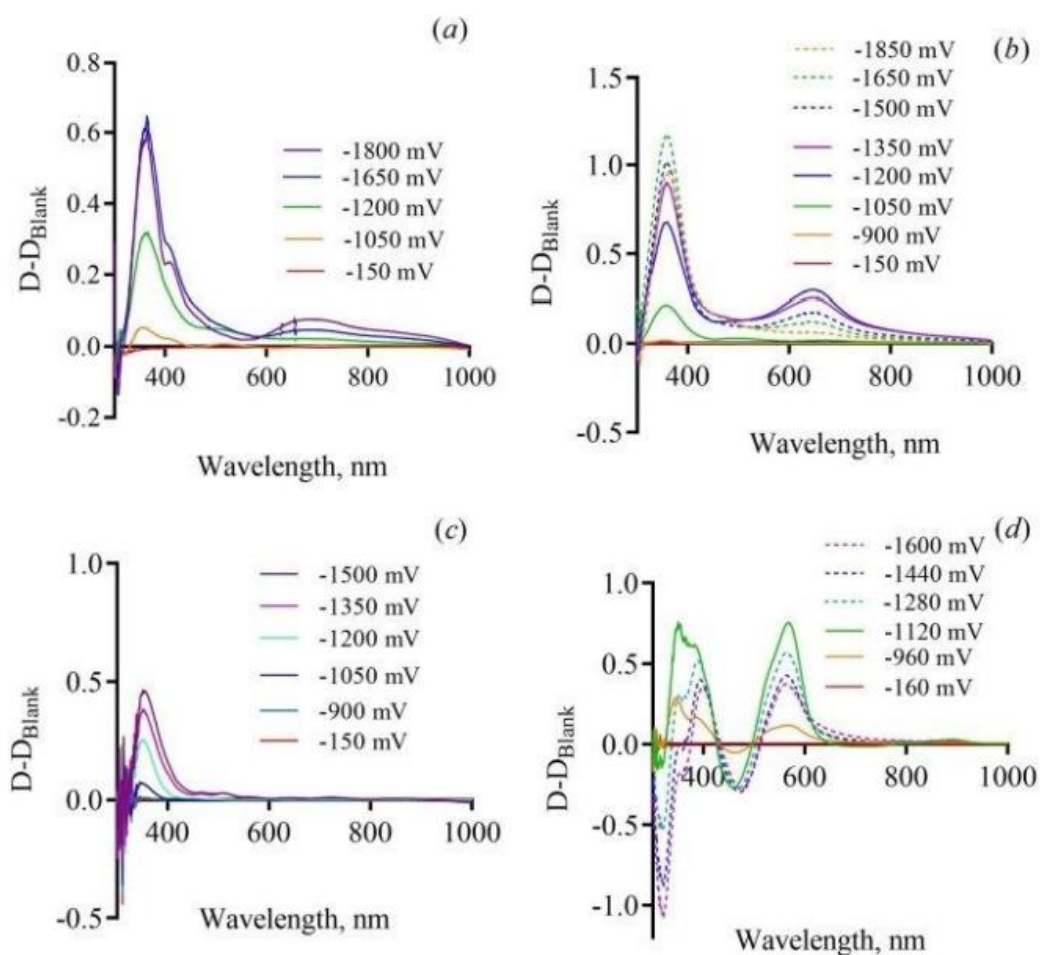


Рисунок 4.4 Дифференциальные оптические спектры поглощения ПИ пленок на рабочем ИТО-электроде при различных потенциалах (обозначены цветом): (a) **PI 1**,

(b) PI 2, (c) PI 3, (d) PI 4. Пунктирной линией обозначены спектры поглощения при потенциалах, соответствующих уменьшению поглощения.

Зависимости λ_3 от приложенного потенциала различны для **PI 1** и **PI 2,4** (Прил. рис. п 17). Для **PI 1** не наблюдалось уменьшения интенсивности поглощения λ_3 во всем исследованном диапазоне потенциалов (Прил. рис. п 17 а), тогда как кинетика полос поглощения для пленки **PI 2** оказалась иной. Полоса λ_3 имела максимум поглощения при -1.2 В. Затем она уменьшалась вплоть до конечного потенциала развертки (-1.85 В) (Прил. рис. п 17 б). Максимальная интенсивность полосы поглощения λ_1 наблюдалась при потенциале -1.65 В (рис. 4.4 б, Прил. рис. п 17 б), который превышает потенциал образования дианионного состояния боковой группы Th(O)SO_2 [112]. Вместе с тем, мы не наблюдали появления полос оптического поглощения характерных для дианионного состояния пendantsной группы Th(O)SO_2 в условиях ЭХВ пленки **PI 2**, несмотря на то, что диапазон развертки потенциала в соответствующем электрохромном эксперименте превышает потенциал образования дианионного состояния. Объяснение этого явления, связанного с транспортом электронов внутри полимерной пленки дано на основании 3D UV-Vis-NIR спектроскопических исследований соединений **1, 2** (Глава 5).

Интенсивность полос поглощения для пленки **PI 4** изменялась одновременно с увеличением приложенного потенциала (Прил. рис. п 17 с).

Электрохромное поведение **PI 1-4** в окислительном диапазоне потенциалов (табл. 4.4, рис. 4.6) было аналогичным окислительному электрохромному поведению полиимидов, изученному ранее [79]. В окислительных условиях все **PI 1-4** имели сильную полосу оптического поглощения в видимой и ближней ИК-области. Кинетика наблюдаемых полос поглощения при увеличении потенциала строго «синфазна» во всем исследованном диапазоне потенциалов для **PI 1-4** (рис. 4.6).

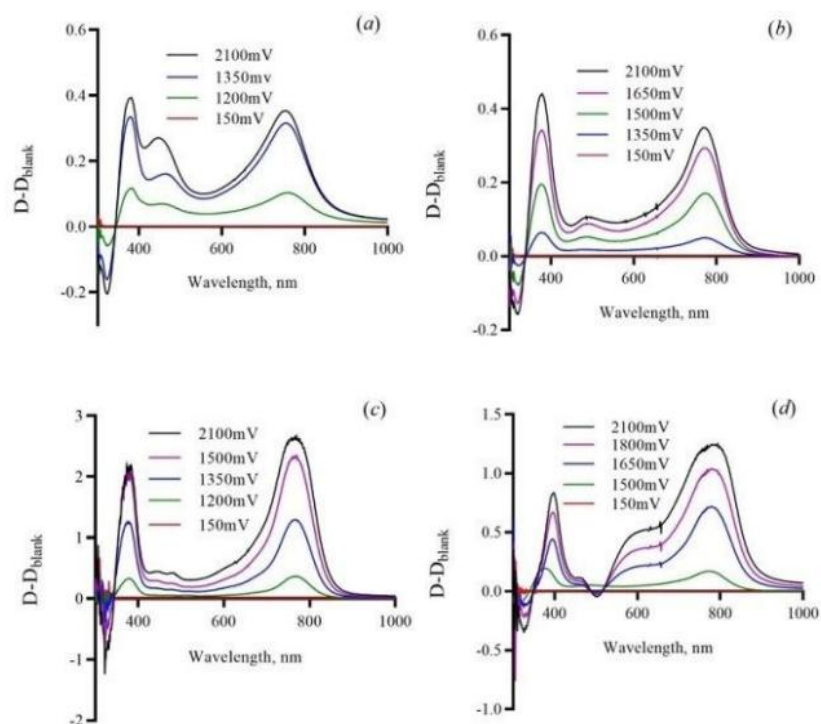


Рисунок 4.6 Дифференциальные оптические спектры поглощения ПИ пленок нанесенных на ИТО рабочий электрод при ЭХО на различных потенциалах (обозначены цветом): (a) PI 1, (b) PI 2, (c) PI 3, (d) PI 4.

4.5 Оптические свойства тонких пленок PI 1-4 на кремниевых пластинах и морфология слоев по данным сканирующей 2D эллипсометрии

Пример тонкой пленки полимера **PI 2**, нанесенной на кремниевую пластину Si(100) КДБ и соответствующая эллипсометрическая картина морфологии слоя показана на рис. 4.7.

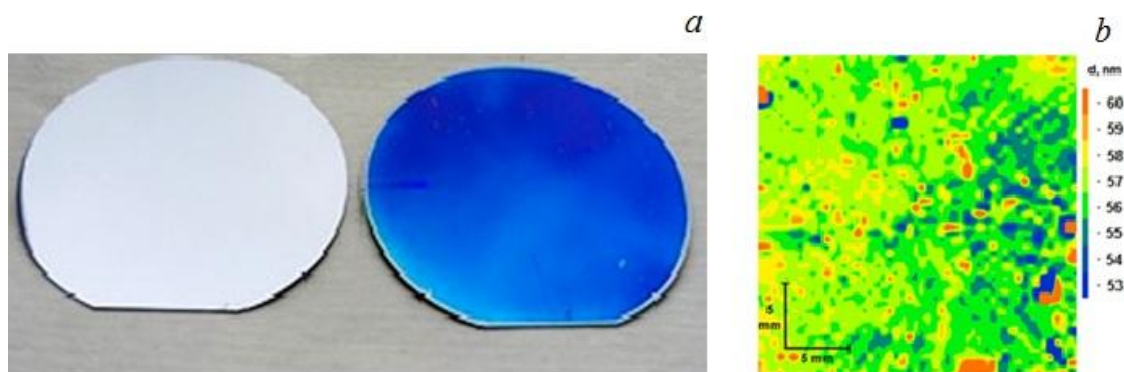


Рисунок 4.7. Чистая кремниевая пластина (a, слева) и пластина с нанесенной тонкой пленкой **PI 2** (a, справа), картина морфологии тонкого слоя полимера, полученная методом сканирующей 2D эллипсометрии (b).

Кремниевая пластина с нанесенным покрытием имеет голубой цвет, который обусловлен лишь интерференцией света и не связан с оптическим поглощением самого полимера (см. п 4.4). Эллипсометрические исследования морфологии тонких полимерных слоев (Рис. 4.7 *b*) показали некоторую неравномерность покрытия, варьируемую в пределах 10 нм при средней толщине слоя порядка 42 нм. Пластины с такими морфологическими характеристиками использовались далее для изготовления модельных ЗУ на основе полимеров **PI 1-4**, реализованных на Si- платформах

Оптические свойства пленок **PI 1-4**, нанесенных на кремниевые пластины, приведены в Таблице 4.5. Данные таблицы показывают, что пленки на всех образцах имеют среднюю толщину в диапазоне: 39-45 нм и довольно высокое для органических покрытий значение показателя преломления: $n=1.642-1.691$ ($E=1.96$ эВ). Спектральные зависимости показателя задачи эллипсометрии, приведены на рис. 4.7.

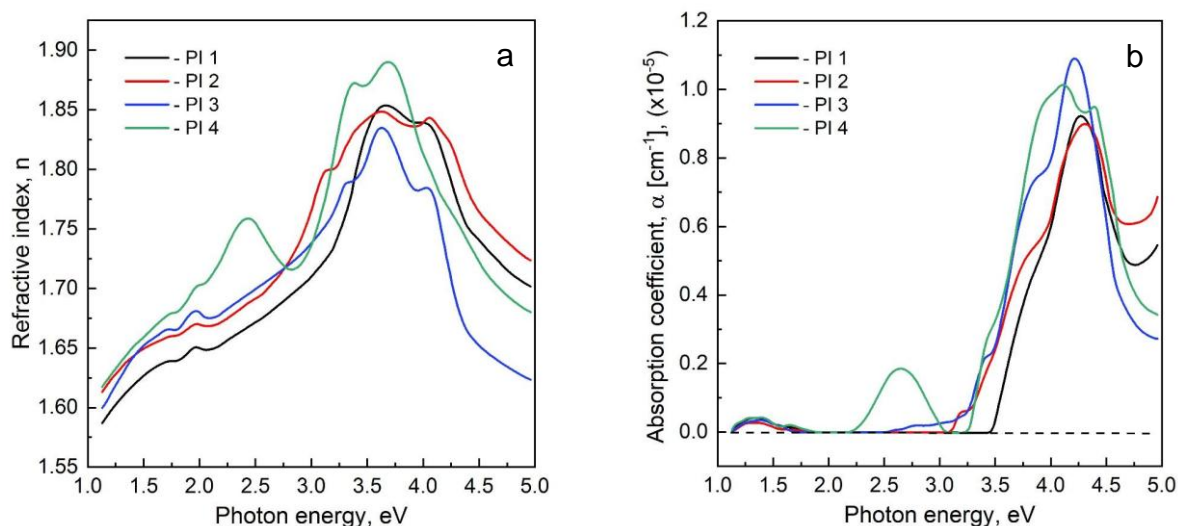


Рисунок 4.8 Спектральные зависимости пленок **PI 1-4**: (*a*) – показателя преломления, (*b*) – коэффициента поглощения.

Как видно из данных рис. 4.8 *b* все исследованные в работе пленки имеют сильное поглощение света в видимой области спектра, главным образом, в коротковолновой части. Вид спектров $n(E)$, $\alpha(E)$ сильно зависит от типа пendantsкой группы (см. рис. 4.1, табл. 4.5): так, появление и дальнейшее усиление поглощения происходит в различных частях спектров, в существенной степени влияя на величину E_g . Основные пики поглощения лежат в диапазоне 4.22-4.39 эВ с компонентами при 3.81-4.09 эВ. Пленка **PI 4**, кроме того, имеет максимум поглощения в более длинноволновой области при $E \sim 2.66$ эВ.

Таблица 4.5 Оптические свойства пленок ПИ 1-4, нанесенных центрифугированием на кремниевые пластины.

Образец	d, (нм)*	n _s (1.96 эВ)	Пики поглощения, (эВ)		E _g , эВ
			1	2	
PI 1	39.2	1.642	-	4.29	3.42
PI 2	44.9	1.663	-	4.31	3.15
PI 3	41.5	1.691	-	4.22	2.49
PI 4	28.5	1.666	2.66	4.39	2.23

*- толщина измерялась в центре пластины.

Отметим, что по данным эллипсометрических измерений покрытий ширины запрещенных зон **PI 1,2** несколько завышены, чем по данным электрохимических исследований (п. 4.3), однако величина E_g максимальна у **PI 1**, что хорошо согласуется с данными электрохимических измерений.

4.6 Вольтамперные характеристики тонких пленок PI 1-4 на проводящих подложках

Были исследованы вольтамперные (ВА) характеристики тонких плёнок **PI 1-4** нанесенных на проводящие ITO- и Si- подложки. Для исследования использовались Si подложки p-типа КДБ-0.001 с кристаллографической ориентацией {100} и ITO подложки, с нанесенным на прозрачную стеклянную основу ITO слоем толщиной 1800±250 Å и сопротивлением ≈10 Ом/см².

Модельные ЗУ представляли собой устройства сэндвичевого типа Si(ITO)/**PI 1-4**/Al схемы и примеры которых показаны на Рис. 4.9 a,b.

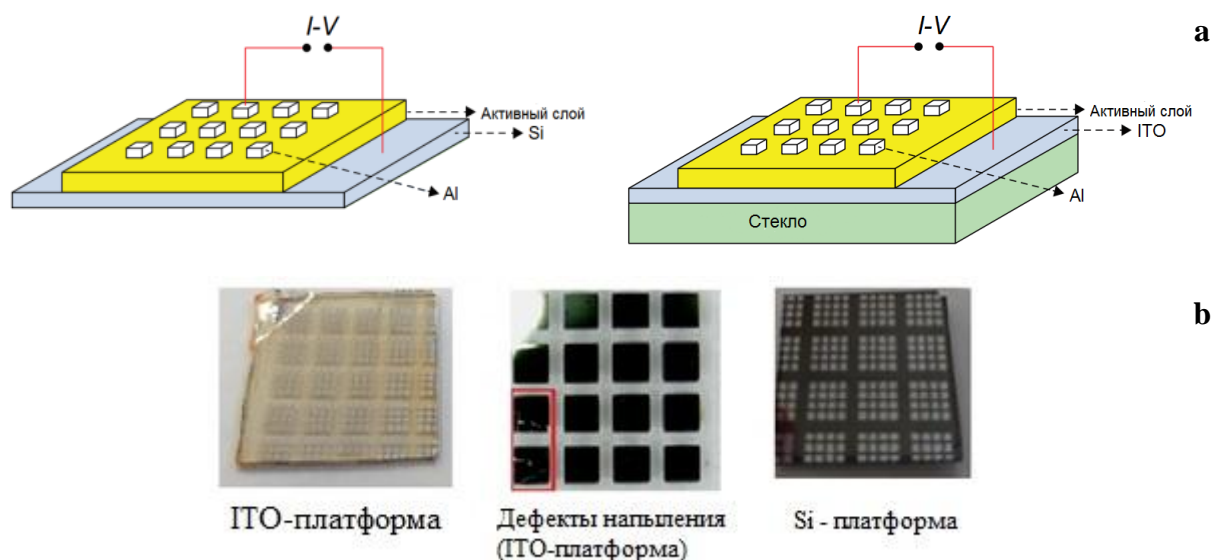


Рисунок 4.9 Структуры устройств памяти *ITO/PI 1-4/Al* и *Si/PI 1-4/Al* (a), а также соответствующие реальные модельные ЗУ, изготовленные центрифугированием с последующим напылением Al противозлектродов (b).

На рисунке 4.10 а, б показаны ВА характеристики ячейки памяти *Si/PI 1/Al*. Как видно из рисунка 4.10, устройство *Si/PI 1/Al* изначально находится в состоянии высокого сопротивления (OFF-состояние). В процессе первого цикла развертки в области отрицательного напряжения происходит скачкообразное увеличение тока на один порядок при напряжении около -2.1 В, и последующее скачкообразное увеличение тока на 2 порядка при потенциале -2.6 В с достижением максимального тока и, соответственно, низкорезистивного состояния. Неожиданным оказалось наблюдаемое двухступенчатое последовательное переключение устройства (рис. 4.10), хотя механизм ЭХВ соответствующего мономера с Th(O)S группой (пендантной группой в структуре **PI 1**) представляет собой Е- процесс (глава 3). Возможно, что наблюдаемое униполярное двухступенчатое переключение устройства *Si/PI 1/Al* связано с двухступенчатым ЕЕ-механизмом ЭХВ пленки **PI 1** (рис. 4.3 а). В процессе последующего цикла сканирования той же ячейки в область положительных напряжений (2я развертка), ячейка сохраняет ON-состояние. Двухступенчатое OFF/ON переключение с последующим сохранением ON-состояния устройства наблюдалось при изменении полярности развертки напряжения на вольтамперной кривой *Si/PI 1/Al* ячейки из того же массива (рис. 4.10 б). Отключение ячеек от источника питания показало сохранение низкорезистивного состояния в течение длительного времени. Таким образом, наблюдаемые вольтамперные характеристики позволяют отнести данный вид ячеек памяти к энергонезависимому WORM типу.

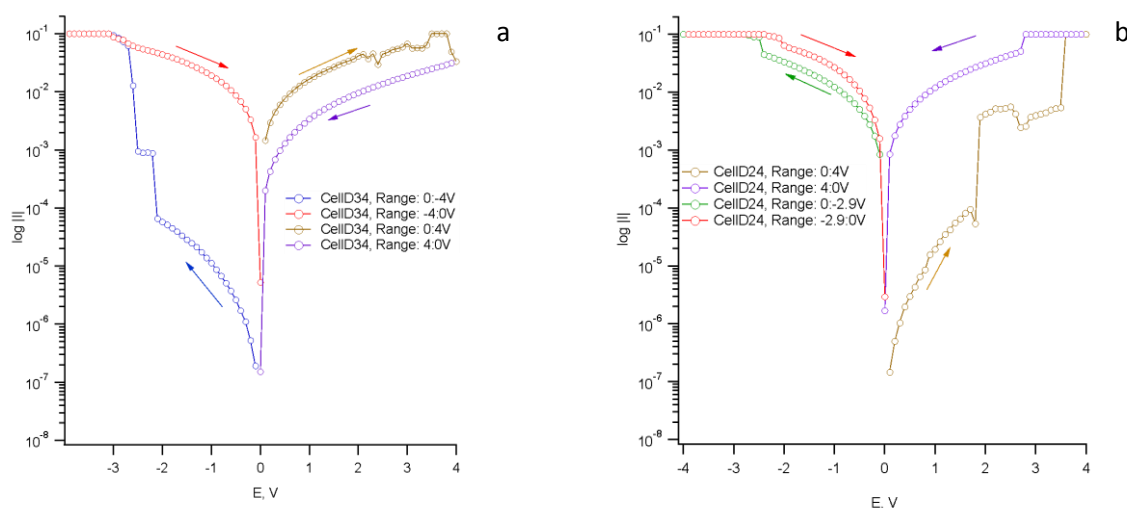


Рисунок 4.10 ВА характеристики ячейки Si/PI 1/Al , проявляющей характеристики памяти WORM- типа: (а) в области отрицательных потенциалов ($-4 < E < 0 \text{ В}$) - два переключения при -2.1 В , -2.6 В ; (б) в области положительных потенциалов ($0 < E < 4 \text{ В}$), два переключения: $+1.8 \text{ В}$, $+3.5 \text{ В}$.

Исследование ячеек типа Si/PI 2/Al в области отрицательных потенциалов (рис. 4.11) показало наличие одного четкого OFF/ON переключения при напряжении -2.4 В , величина окна памяти ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$) при переключении составляет 10^5 , что является очень хорошим показателем для устройств памяти резистивного типа. При последующих циклах развертки в областях положительных и отрицательных напряжений не происходит обратного изменения низкорезистивного состояния ячейки. Эффект сохранения низкорезистивного состояния в течение длительного времени (по нашим данным, как минимум одного месяца) наблюдается при отключении напряжения с последующими измерениями вольтамперограмм. Таким образом, устройство памяти на основе **PI 2** показывает превосходное энергонезависимое поведение WORM типа с широким окном памяти и низкими напряжениями в цикле запись/чтение.

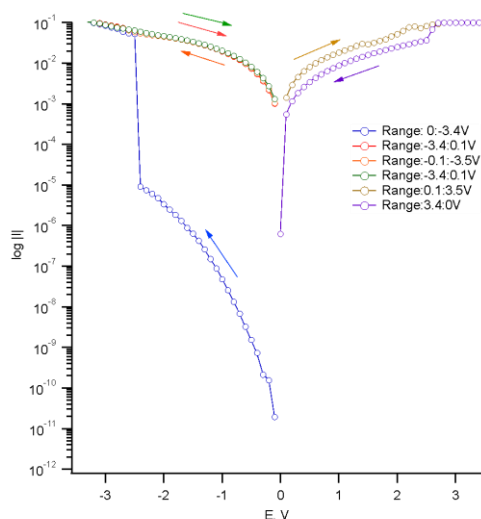


Рисунок 4.11. ВА характеристики ячейки памяти Si/PI 2/Al, демонстрирующие WORM- поведение памяти с напряжением переключения -2.4 В.

ВА характеристики ячеек типа Si/PI 4/Al продемонстрировали униполярное OFF/ON переключение в области отрицательном напряжении -2.6 В (рис. 4.11a), тогда как ВА характеристики модельного ЗУ на основе пленки PI 4, реализованного на базе ИТО-платформы, ИТО/PI 4/Al, также показали униполярное OFF/ON переключение, но без резкого скачка тока (рис. 4.12 b). Для этого ЗУ срединный ток переключения (в логарифмической шкале) наблюдается при напряжении -3.5 В, что близко к данным работы [79], где тип поведения аналогичных ЗУ идентифицировался как DRAM. Однако, в нашем случае наблюдается WORM поведение ячейки памяти, что, видимо, связано с вариацией технологии изготовления и, возможно с более высокой чистотой полимера

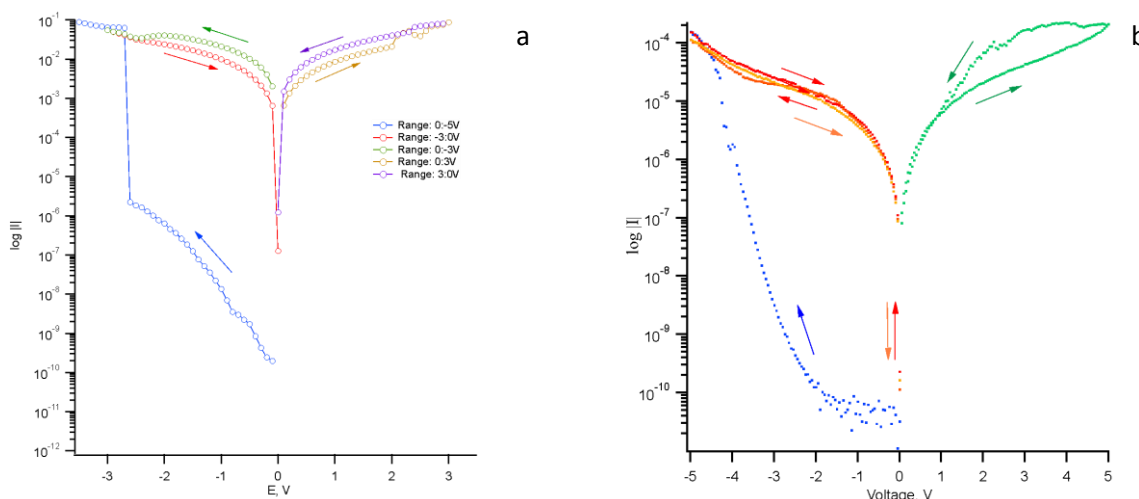


Рисунок 4.12 ВА характеристики **PI 4:WORM**- поведение (а) на *Si*-подложке, переключение -2.6 В ; (б) – на *ITO*-подложке. В последнем случае наблюдается “медленное” переключение со средним потенциалом переключения -3.5 В .

Серия экспериментов с ячейками *Si/PI 3/Al*, *ITO/PI 3/Al* показала наличие крайне нестабильных униполярных переключений при относительно высоких напряжениях ($E > -3\text{ В}$) с весьма большими шумами. Таким образом, наличие пendants групп к основной цепи полиимида приводит к более стабильным переключениям в работе соответствующих ЗУ и уменьшению шума.

4.5 Заключение к главе 4

Таким образом, синтезированы новые ПИ на основе 2-{[бис (4-аминофенил) аминотетил]-9*H*-тиоксантен-9-она и его S,S-диоксида путем получения соответствующих полиамидокислот с последующей химической имидизацией. Синтезированные ПИ показали хорошую термическую стабильность до 400°C без заметной потери массы и способность образовывать механически стабильные тонкие пленки на *ITO* электродах и *Si*- платформах. Новые ПИ способны к обратимому переносу электронов на боковые группы и полимерную цепь при ЭХВ на низких отрицательных потенциалах. Электрохромное поведение синтезированных ПИ при ЭХВ показало появление полос поглощения при 363, 409, 683 нм для ПИ с боковой группой на основе 9*H*-тиоксантен-9-она и при 355, 644 нм для ПИ с боковой группой на основе 9*H*-тиоксантен-она S,S-диоксида. При изучении электрохромного поведения пленки **PI 2** не замечено образование дианионного состояния пendants группы $\text{Th}(\text{O})\text{SO}_2$, несмотря на превышение соответствующего потенциала ЭХВ в ходе электрохромного эксперимента.

Изучены вольтамперные характеристики резистивных устройств на основе синтезированных полимеров, реализованных на Si- и ITO- платформах. Показано, что резистивные ЗУ на основе новых полиимидных пленок **PI 1,2** проявляют энергонезависимое WORM- поведение при низком вольтаже OFF/ON переключений, в то время как ЗУ на основе пленки **PI 3** без пendants групп продемонстрировало стохастические невоспроизводимые переключения.

Синтезированные новые полиимиды представляют собой готовые электроактивные полимерные материалы для изготовления ЗУ резистивного типа с однократно записываемой информацией.

5 ГЛАВА. Восстановительные спектроскоэлектрохимические исследования 2-метил-9H-тиоксантен-9-она, его S,S-диоксида и электронные спектры поглощения их молекулярных ионов

5.1 Введение

Сравнение электрохимического восстановления пленок **PI 1** и **PI 2** (глава 4, рис.3.4.) и ЭХВ соответствующих мономеров (глава 3, рис. 3.2) указывают на образование анион-радикального состояния пendants группы Th(O)S при ЭХВ **PI 1** и возможное образование как анион-радикального, так и дианионного состояния пendants группы Th(O)SO₂ при ЭХВ **PI 2**. Однако образования дианионного состояния тиоксантенон сульфоновой группы у **PI 2** не наблюдалось на широкой развертке потенциалов, охватывающей и потенциал переноса второго электрона на тиоксантенон сульфоновый фрагмент (глава 3, рис. 4.3, ср. с рис. 4.4).

Для установления причин отсутствия поглощений, связанных с дианионным состоянием Th(O)SO₂ группы выполнены сравнительные 3D-спектроскоэлектрохимические исследования в UV-Vis-NIR диапазоне соединений **1, 2** в MeCN, которые представляют собой прекурсоры пendants групп. Отметим, что UV-Vis-NIR спектры молекулярных ионов 2-метил-9H-тиоксантен-9-он S,S-диоксида не известны. Таким образом, описываемые в главе 5 результаты также имеют большое значение с точки зрения фундаментальной органической спектроскоэлектрохимии.

5.2 Определение коэффициентов диффузии

Коэффициенты диффузии соединений **1, 2** в MeCN были рассчитаны с помощью уравнения Рендлса-Шевчика (рис. 5.1) для зависимостей диффузионного тока первого пика ЭХВ от скорости развертки потенциала. Калиброванная площадь рабочего электрода составляла $A=0.0143 \text{ см}^2$. Начальные объемные концентрации соединений **1, 2** составляли: $9.94 \cdot 10^{-4}$, $6.540 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Рассчитанные коэффициенты диффузии приведены в таблице 5.1.

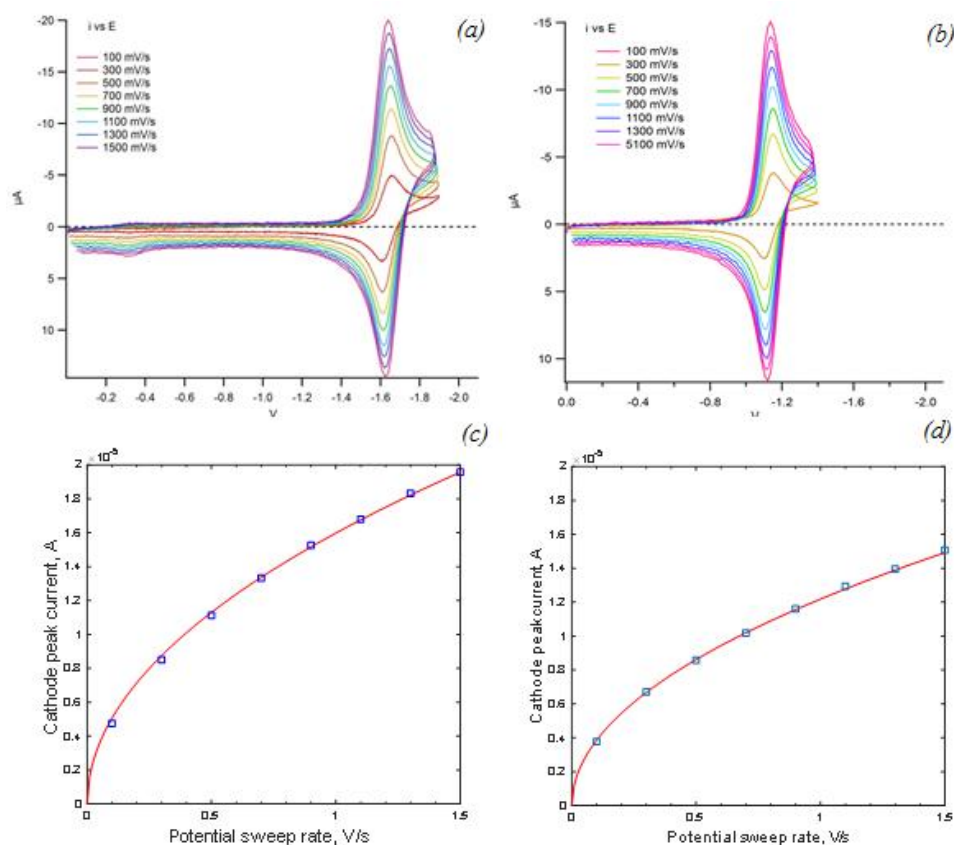


Рисунок 5.1 ЦВА соединений **1** (a), **2** (b, в MeCN, охватывающие область первой волны ЭХВ, при различных скоростях развертки потенциала (обозначены цветом) и соответствующие вычисления, полученные с помощью уравнения Рендлеса-Шевчика (c, d) (синие прямоугольники - эксперимент, красные кривые - расчеты).

5.3 Спектроэлектрохимические исследования соединений **1,2**

Согласно результатам ЦВА измерений, ЭХВ соединения **1** в MeCN в диапазоне потенциалов $0 > E > -2.0$ В представляет собой обратимый одноэлектронный перенос (Е-процесс) с образованием соответствующего устойчивого АР. ЭХВ соединения **2** представляет собой ЕЕС-процесс с медленным (во временной шкале ЦВА) распадом ДА **2** (табл. 5.1, рис. 5.2).

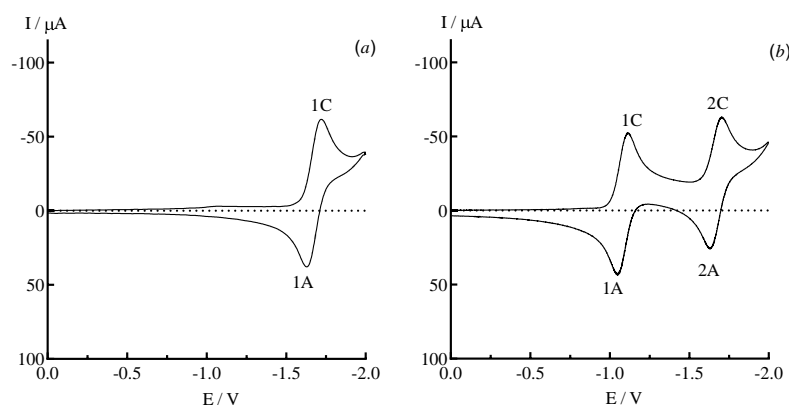


Рисунок 5.2. Восстановительные циклические вольтамперограммы соединений **1** (а) и **2** (b) в MeCN. Рабочий электрод Pt, НКЭ - электрод сравнения, фоновый электролит 0.1 M Et₄NClO₄.

Таблица 5.1. Потенциалы пиков^a (В, отн. НКЭ) ЭХВ, коэффициенты диффузии^b (см²·с⁻¹) и полосы оптического поглощения (нм) соединений **1,2**, их АР и ДА **2** в MeCN.

					$D_{neu} \times 10^5$	Форма соединения	λ_1 (lg ϵ_1) ^c	λ_2 (lg ϵ_2)	λ_3 (lg ϵ_3)	λ_4 (lg ϵ_4)
1	-1.72	-1.66	–	–	1.75	Нейтральная	–	–	385 (3.81)	258 (4.65)
						АР	675 (3.63)	417 (3.33)	337 (3.90)	289 (4.23)
2	-1.12	-1.06	-1.71	-1.62	2.35	Нейтральная	–	–	286 (3.99)	233 (4.45)
						АР	631 (3.92)	–	321 (3.84)	268 (3.45)
						ДА	525 (4.52) ^d	444	–	271

[a] Пиковые потенциалы обозначаются: обозначение i , i номер пика на ВА кривой, и j = “С” или “А” указывает на катодную или анодную ветку на ВА кривой соответственно. рис.5.2

[b] получены с использованием уравнения Реддлиса-Шевчика (рис.5.1)

[c] Коэффициенты экстинкции для АР 1,2 были получены методом с использованием ОПЭ (Прил. рис. п .4, 18)

[d] Расчетное значение, получено с использованием кинетической модели (схема 5.1, рис. 5.7, табл. 5.2)

Результаты 3D-спектроскопических исследований (рис. 5.3) показывают появление положительных полос поглощения для АР **1** (рис. 5.3 а, b) и АР **2**, ДА **2** (рис. 5.3 с, d), длины волн которых приведены в таблице 5.1.

Оба АР **1,2** имеют полосы оптического поглощения в видимом диапазоне длин волн (λ_1 , таблица 5.1). Значение λ_1 для АР **2** смещено в сторону более коротких длин волн по сравнению с АР **1**. Полосы оптического поглощения, связанные с образованием АР **2**, наблюдались на катодной ветви кривой электролиза в диапазоне развертки потенциала -0.98>E>-1,60 В (237<t<360 с) и на соответствующей анодной ветви в пределах -0.55>E>+0.4 В (751<t<943 с) (рис. 5.3 с, 5.4 b, 5.7). В промежуточном диапазоне развертки потенциала, включающем обе ветви кривой электролиза (360<t<751 с), наблюдаемые оптические спектры перекрывались и включали полосы поглощения АР **2** и ДА **2** (рис. 5.3 с, d, рис. 5.4 b).

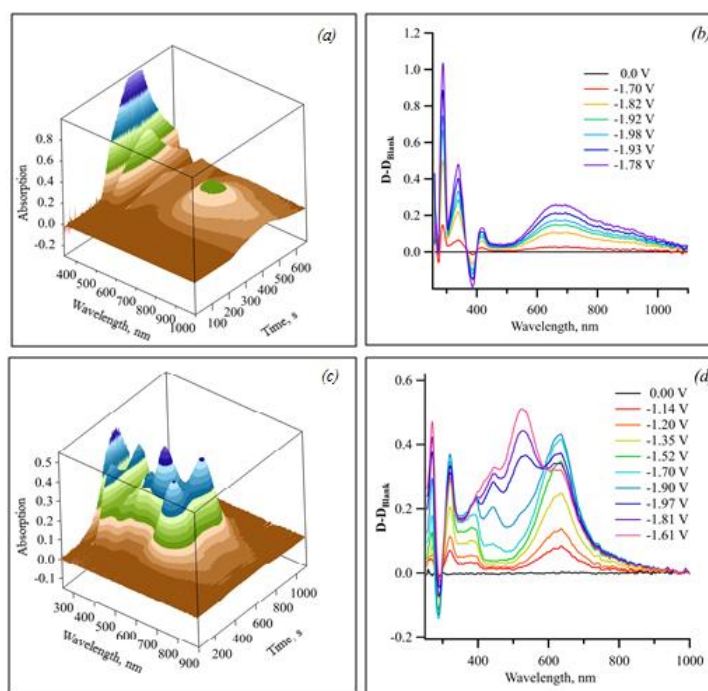


Рисунок 5.3 (a, c) Спектроэлектрохимические поверхности в области восстановительных потенциалов для соединений **1**, **2** соответственно; (b, d) соответствующие оптические спектры при различных потенциалах.

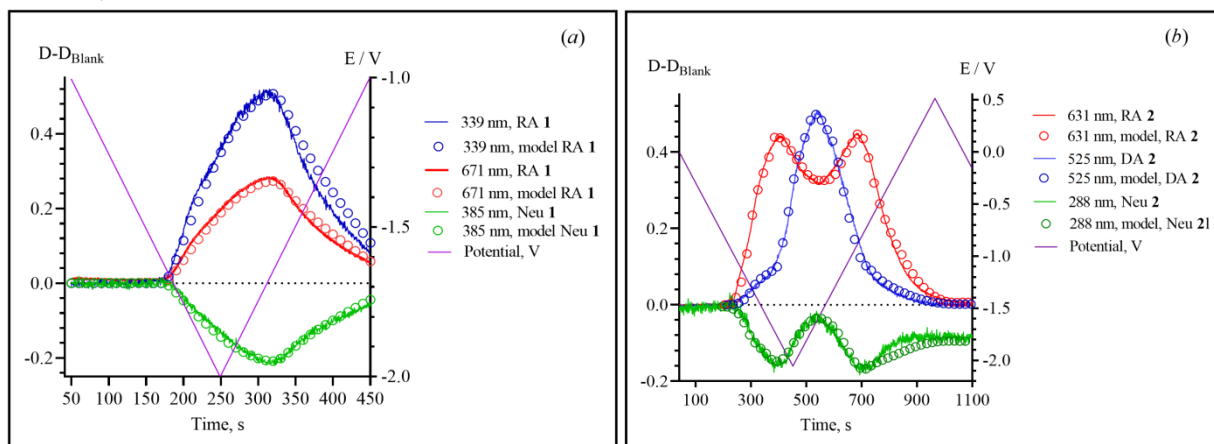


Рисунок 5.4. Кинетика спектроэлектрохимического восстановления на выбранных длинах волн для соединений: **1** (а), **2** (b) (эксперимент - сплошные кривые, модель - кружки), левая ось; соответствующими временные профили разверток потенциала, фиолетовые линии, правая ось.

Коэффициенты экстинкции полос поглощения в видимом диапазоне длин волн (λ_1 , табл. 5.1) для АР **1, 2** были определены методом ОПЭ (рис. 5.5, Прил. рис. п 4), поскольку при спектроэлектрохимических измерениях с использованием сетчатого электрода в качестве рабочего (см. Глава 2) точное определение коэффициентов экстинкции невозможно. Для соединения **2**, ЭХВ которого представляет собой ЕЕС-процесс (Схема 5.1), кинетику оптического поглощения измеряли при двух потенциалах (-1,2 В, -2.0 В), соответствующих первому и второму пикам восстановления (рис. 5.4 b- d). При ЭХВ в режиме диффузионного контроля при постоянном потенциале зависимость оптического поглощения АР от времени определяется выражением [114]:

$$- \quad (1)$$

где C_0 – объемная молярная концентрация нейтрального соединения, D_{neu} – его коэффициент диффузии в $\text{см}^2/\text{с}$, а ϵ_{RA} – коэффициент молярной экстинкции АР.

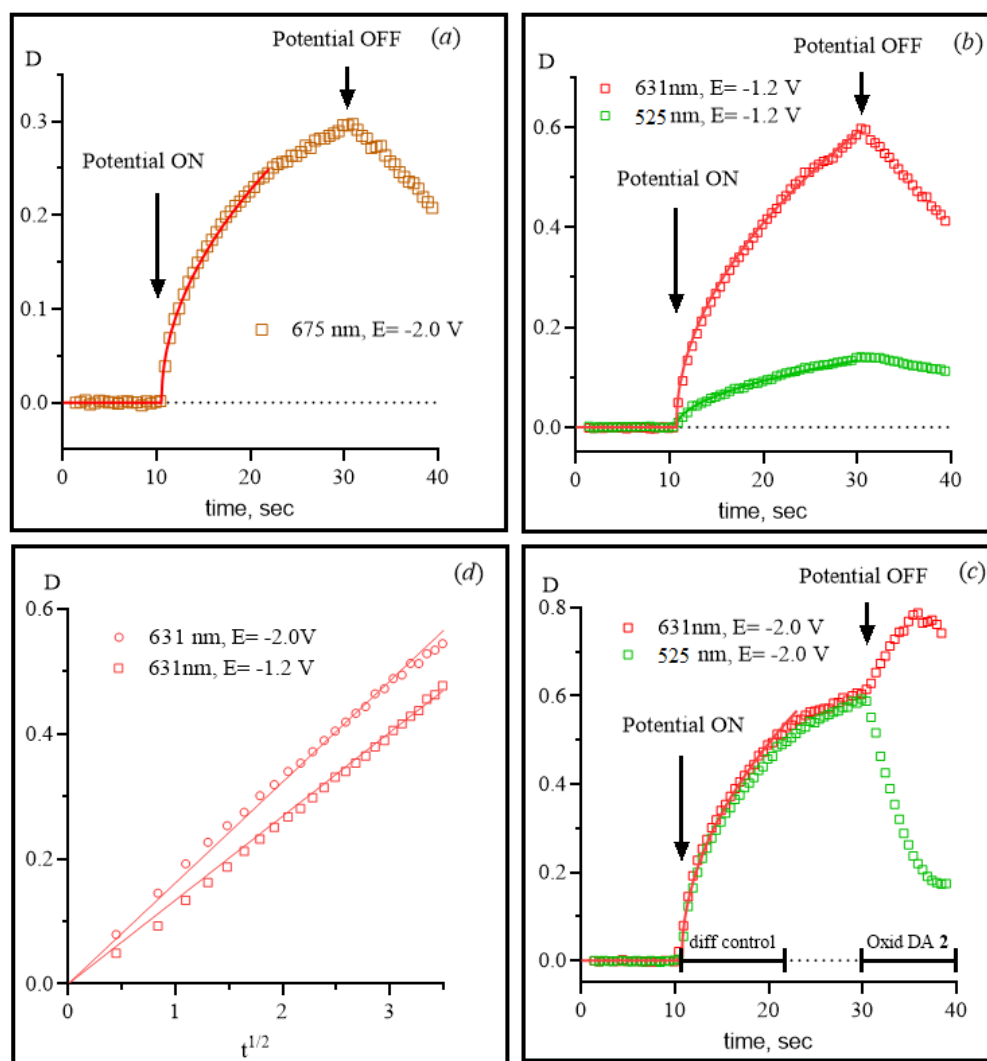


Рисунок 5.5. Временные зависимости поглощений на выбранных длинах волн и потенциалах для соединений **1** (a), **2** (-1.2 В, b; -2.0 В, c) и зависимости D_{RA} (631 нм) соединения **2** от квадратного корня из времени из времени при потенциалах, соответствующих одноэлектронному (-1.2 В) и двухэлектронному (-2.0 В) восстановлению **2** (d). (квадраты, кружки - эксперимент, сплошные линии - расчет).

Согласно измерениям ОПЭ, кинетика поглощения при λ_1 для АР соединения **1** находится под диффузионным контролем в течение 23 секунд после приложения потенциала (рис. 5.5 а), и соответствующий коэффициент экстинкции может быть определен по формуле (1) (табл. 5.1). То же самое наблюдалось для соединения **2** при электролизе на потенциале, соответствующем первой одноэлектронной стадии восстановления (-1.2 В, рис. 5.5b), тогда как на кинетических кривых, измеренных при -2.0 В, наблюдалось заметное увеличение поглощения при 525 нм. (рис. 5.5с). После отключения напряжения наблюдались «противофазные» кинетические кривые поглощения при 631 и 525 нм (рис. 5.5 с), что можно объяснить разложением ДА **2** по ЕЕС

механизму (схема 5.1). Полоса λ_1 (631 нм) связана с длинноволновыми электронными переходами AP 2 и довольно хорошо отделена от длинноволновой полосы поглощения ДА 2 (525 нм, табл. 5.1). Это подтверждается соотношением наклонов соответствующих кинетических кривых D_{RA2} (631 нм), измеренных при разных потенциалах и показанных в координатах $D-t^{1/2}$ (рис. 5.3 d). Найденное соотношение 1.18 хорошо согласуется с предельным соотношением наклонов кинетических кривых D_{RA} , измеренных при ступенчатом увеличении потенциала ($<1,2$ В, координаты $D-t^{1/2}$ [115]). Таким образом, поглощение на длине волны 525 нм представляет собой смесь оптических поглощений AP и ДА соединения 2 и наблюдалось в диапазоне развертки потенциала $-1.68 < E < -0.58$ В (рис. 5.4 b).

5.4. Эмпирические модели для описания временных зависимостей полос поглощения в 3D спектроскопии UV-Vis-NIR с сетчатым рабочим электродом.

Для описания кинетических профилей полос поглощения, наблюдаемых на трехмерных спектроскопических поверхностях UV-Vis-NIR, были предложены кинетические модели, основанные на анализе полного заряда, прошедшего через спектроскопическую ячейку во время электролиза с циклической разверткой потенциала. Базовый подход к таким моделям описан в [115]. В нашем случае необходимо рассмотреть две кинетические модели: обратимого E- процесса и EEC- процесса, осложненного гомофазной кинетикой.

Случай соединения 1 (E-процесс). Для обратимого одноэлектронного переноса (E- процесс, рис. 5.2 a) соответствующие временные зависимости оптических поглощений (AP 1 и Neu 1) на выбранных длинах волн изменяются точно «в фазе» (рис. 5.4a) и пропорциональны общему заряду, прошедшему через ячейку при циклическом электролизе. Таким образом, поглощения AP 1 на 671 и 339 нм (рис. 5.4a) связаны только с изменением [AP 1]:

$$d[AP\ 1]/dt = h(1) \quad (1)$$

где $h(1)$ - функция, описывающая увеличение (уменьшение) концентрации AP 1 во время циклического электролиза (формула (3)). Численное интегрирование дифференциального уравнения (1) в течение всего времени электролиза (рис. 5.6) с учетом соответствующих коэффициентов экстинкции (табл. 5.1) дало хорошо совпадение с экспериментальными кинетическими профилями соответствующей спектроскопической поверхности (рис. 5.4 a).

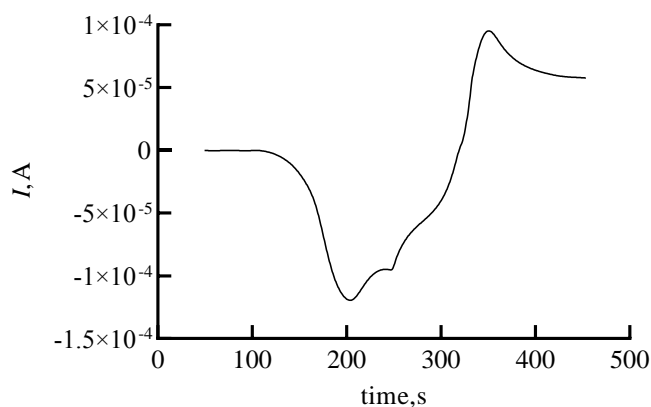


Рисунок 5.6 Зависимость тока от времени, наблюдаемая при 3D-спектроскопическом восстановлении соединения **1** в MeCN. Начальная объемная концентрация **1** составляла $7.0 \cdot 10^{-4}$ M.

Для ЭХВ соединения **2** был принят механизм ЕЕС с распадом ДА **2**, в противном случае, если для ЭХВ **2** предположить ЕЕ- процесс с двумя полностью обратимыми ЦВА-волнами, описание кинетического профиля при 228 нм (рис. 5.4 b) невозможно.

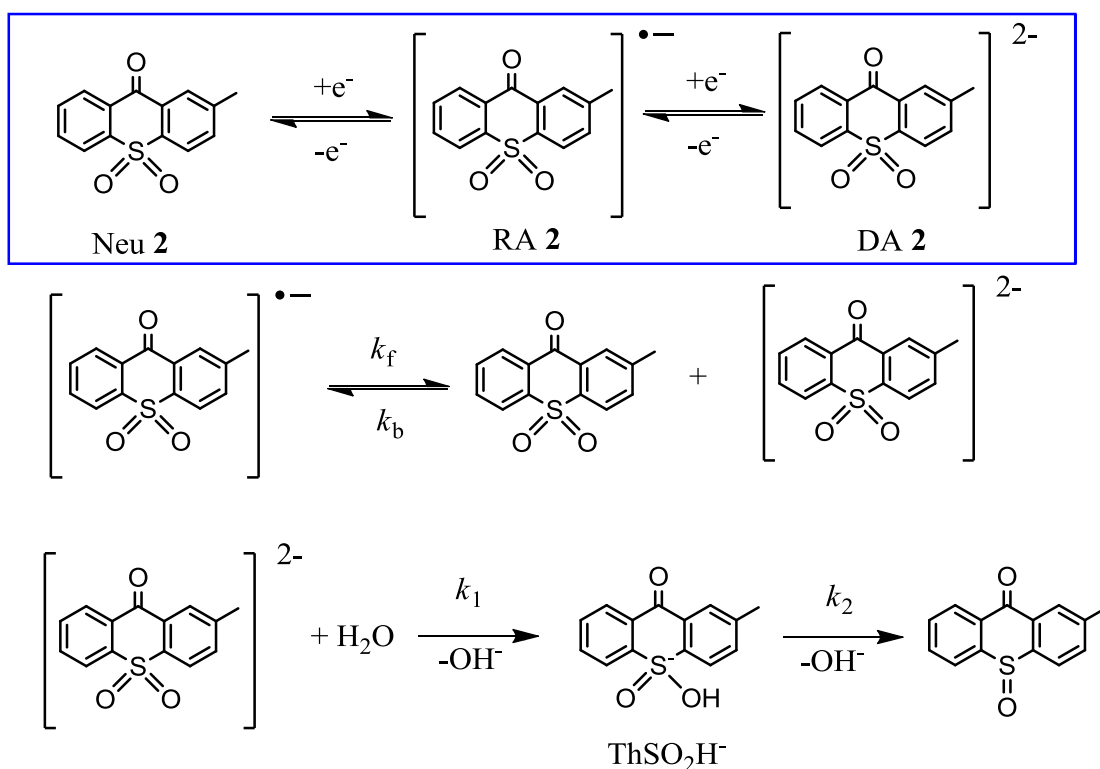


Схема 5.1 ЕЕС механизм электрохимического восстановления соединения **2**. Электрохимические реакции выделены синим прямоугольником.

Для ЕЕС- процесса (схема 5.1) соответствующая система дифференциальных уравнений, включающая также «функции источников» AP 2 и ДА 2, образующихся при циклическом электролизе, следующая:

$$\left\{ \begin{array}{l} d[AP2]/dt = -k_f[AP2]^2 + k_b[Neu2][ДА2] + h - g; \\ d[Neu2]/dt = -k_b[Neu2][ДА2] + k_f[AP2]^2 - h - g; \\ d[ДА2]/dt = -k_b[Neu2][ДА2] + k_f[AP2]^2 - k_1[ДА2][H_2O] + g; \\ d[H_2O]/dt = -k_1[ДА2][H_2O] \\ d[ThSO_2H^-]/dt = k_1[ДА2][H_2O] - k_2[ThSO_2H^-] \end{array} \right. \quad (2)$$

где $[AP2]$, $[Neu2]$, $[ДА2]$ - концентрации AP 2, нейтральной формы соединения 2 и ДА 2; h , g - функции, описывающие увеличение (уменьшение) концентраций AP 2 и ДА 2 во время циклического электролиза, которые определялись по зависимости тока от времени $I(t)$ (рис. 5.7):

$$h = (-1/n_1 \cdot F \cdot V) \cdot I(t)_{t_i}^{t_j} \quad (3)$$

$$g = (-1/n_2 \cdot F \cdot V) \cdot I(t)_{t_k}^{t_l} \quad (4)$$

где $n_1=1$, $n_2=2$ - количество электронов, перенесенных за временной интервал функции тока, соответствующий одноэлектронному или двухэлектронному электрохимическому восстановлению (рис. 5.7), F – константа Фарадея, а V – эффективный объем спектроэлектрохимической ячейки, который рассчитывался как разница между объемом рабочего пространства ячейки и объемом самого сетчатого электрода, $I(t)$ – зависимость тока от времени, наблюдаемая в эксперименте.

Поскольку в качестве рабочего электрода использовался сетчатый электрод, рассчитать временные зависимости соответствующих градиентов концентрации (соединение 2 и промежуточные соединения) приемлемые для практического использования затруднительно (в отличие от ИТО-электрода [114] или других электродов с проводящей прозрачной поверхностью, используемых в методе с применением ОПЭ в «полубесконечных условиях» [116]). По этой причине были введены различные области определения функций h , g (t_i , t_j ; t_k , t_l) в зависимости от типа электрохимического процесса в описанном временном диапазоне развертки потенциала (рис. 5.7). В «промежуточном случае»

начала
образования
ДА 2¹

¹ или его распада, наблюдаемого на анодной ветвекривой макроэлектролиза.

на второй стадии восстановления, соответствующее уменьшение (увеличение) градиента [AP 2] также имеет место во время определенного периода времени [116]. Это приводит к «суперпозиции» электрохимических процессов в эти периоды. Для описания этой особенности были введены линейные комбинации функций **h**, **g** в соответствующие периоды времени развертки потенциала. Временные диапазоны в расчетах оптимизированы таким образом, чтобы разница между экспериментальными и расчетными временными зависимостями выбранных полос оптического поглощения была минимальной. Отметим, что описанные приближения были сделаны с учетом очень низкой скорости развертки потенциала (0.005 В/с, ступенчатая развертка потенциала), при которой скорость диффузии промежуточных продуктов предполагалась достаточной для заполнения рабочего объема ячейки ($V=2 \cdot 10^{-4}$ дм³ при оптическом пути кюветы 0.16 см) за короткий промежуток времени. По нашим наблюдениям, полный электролиз в рабочем объеме происходит за 40-50 с (ср. с данными из [115]), что приводит к временной задержке наблюдаемых поглощений относительно заряда, проходящего через ячейку из-за процесса массопереноса. Эта так называемая «диффузионная задержка» наблюдалась нами ранее [117].

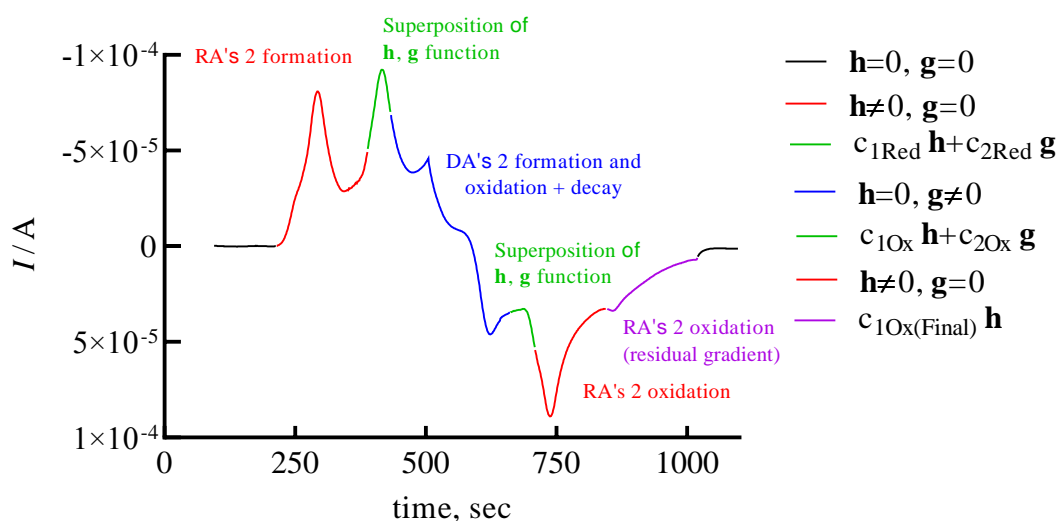


Рисунок 5.7 Зависимость тока от времени, $I(t)$, наблюдаемая в 3D спектроскопическом эксперименте при ЭХВ соединения **2** в MeCN. Начальная объемная концентрация **2** составляла $7.2 \cdot 10^{-4}$ М.

Численное решение системы уравнений (2) с использованием пакета Matlab (алгоритм ODE15S) привело к значениям кинетических констант и коэффициентов экстинкции, перечисленных в таблице 5.2. Уровень описания кинетических профилей на выбранных длинах волн весьма хороший (рис. 5.4 б).

Таблица 5.2. Коэффициенты экстинкции ($\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$) на выбранных длинах волн (нм) и кинетические параметры ЕЕС процесса соединения **2** в MeCN.

	631	525	288	K^a	$k_b, \text{M}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$k_1, \text{M}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$k_2, \text{с}^{-1}$
Neu 2	0	0	2650 ^d	$1.41\cdot 10^{-11}$	—	—	—
AP 2	8370 ^b	1900 ^b	—		—	—	—
ДА 2	—	33000 ^c	—		18	35.5	—
ThSO ₂ H ⁻	—	—	90000 ^d	—	—	—	0.016

[a] Константа равновесия, $K = k_f / k_b$ (схема 5.1), полученная из данных ЦВА (рис. 5.1) с учетом значения $k_b k_f = 2.54 \cdot 10^{-10}$

[b] экспериментальная величина, измеренная методом ОПЭ (рис. 5.5)

[c] оптимизированное значение, полученное с использованием модели, описанной выше.

[d] Поскольку оптический спектр нейтрального соединения **2** был выбран в качестве «бланка» в 3D спектроскопических экспериментах, эти значения можно рассматривать как эффективные.

[e] Остаточное содержание воды в MeCN составило 1,1 мМ (определено титрованием по Фишеру). Это значение было принято за начальную концентрацию H₂O для модельных расчетов.

Из кинетических данных, приведенных в таблице 5.2, видно, что константа скорости окисления ДА **2** значительно выше константы скорости диспропорционирования AP **2** и по порядку величины соизмерима с константой скорости протонирования ДА **2** в MeCN. Этот факт обосновывает наблюдаемое электрохромное поведение полиимидной пленки PI **2** в восстановительных условиях при высоких потенциалах (Глава 4): дианионных состояний пendants групп Th(O)SO₂ не наблюдается в силу их очень быстрого окисления в результате электронного переноса с дианиона на электроноакцепторный блок полиимидной цепи.

5.5 Заключение к главе 5

Таким образом, трехмерные UV-VIS-NIR спектроскопические исследования соединений **1,2** – прекурсоров пendants групп PI **1,2** показали наличие электронных переходов в AP **1,2** и ДА **2** в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК областях (у соединения **1**) длин волн. Изменение степени окисления атома S до +VI в соединении **2** по сравнению с **1** приводит к гипсохромному сдвигу полос поглощения в видимой области длин волн у AP **2** по сравнению с AP **1**. ДА **2** показал гипсохромный сдвиг полосы поглощения в видимой области длин волн на 107 нм относительно AP **2**. Используя эмпирические модели для описания спектроскопических кинетических профилей, основанные на схемах E- и ЕЕС- процессов ЭХВ **1** и **2**, было показано, что скорость окисления ДА **2** намного выше, чем скорость диспропорционирования AP **2**. Этот факт объясняет восстановительное электрохромное поведение электроактивного полиимида с

пендантной группой на основе соединения **2**, для которого дианионные состояния боковых групп не наблюдались во всем исследованном диапазоне развертки потенциала (Глава 4).

ГЛАВА 6. Электрохимическое восстановление гексафторфосфатов 2,4-диметил(диэтил)-9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-9H-тиоксантия и 2,4-диметил(диэтил)-9H-тиоксантен-9-онов

6.1 Введение

Несмотря на то, что электрохимическое восстановление некоторых солей арилсульфония хорошо изучено [118,119], литературных данных об электрохимическом поведении катионов тиоксантия до настоящей работы не существовало. Катионы фенилтиоксантия образуются при реакции 9H-тиоксантен-9-он S-оксидов (в настоящей работе соединение **3**)^[1]. Исходя из структуры солей (схема 6.1), возникает потенциальная возможность использовать модифицированный гептильный фрагмент для линкерной связи с основной цепью электроактивного полимера, и в этом случае катион потенциально может служить ловушкой электронов.

Исследования, описанные в данной главе, связаны с изучением электрохимического поведения катионов 2,4-диметил(диэтил)-9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-9H-тиоксантия в составе соответствующих гексафторфосфатов (**4**), (**5**) (схема 6.1) с целью оценки их электроноакцепторной способности и устойчивости при электронном переносе.

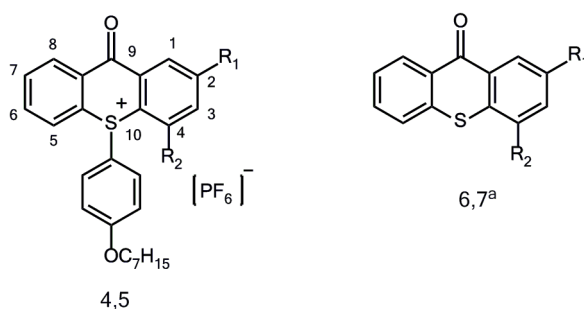


Схема 6.1 Структуры соединений $R^1, R^2 = \text{Me}(\mathbf{4}, \mathbf{6})$, $\text{Et}(\mathbf{5}, \mathbf{7})$ а) Обнаруживается методами ЦВА и ЭПР в виде анион-радикалов после электрохимического разложения катионов **4**, **5**.

6.2 Электрохимическое восстановление соединений **4**, **5**

Циклические вольтамперограммы катионов **4**, **5** в MeCN характеризуются двумя пиками в отрицательной области развертки потенциала (рис. 6.1 а, б). Первый пик (1C) контролируется диффузией ($I_p^{\text{IC}} \cdot \nu^{-1/2} = \text{const}$, где I_p^{IC} – пиковый ток, ν – скорость развертки

потенциала) и необратимый в диапазоне скорости развертки потенциала $0.05 < \nu < 2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. (рис. 6.1 а, б). Пики 2С и 2А являются обратимыми и одноэлектронными по своей природе, на что указывает образование соответствующих долгоживущих АР продуктов, образовавшихся на предыдущей необратимой стадии ЭХВ. В отсутствии обновления поверхности рабочего электрода наблюдалась заметная пассивация его поверхности, проявляющаяся в снижении тока I_p^{1C} , при повторяющихся циклах развертки потенциала (рис. 6.1 б). В условиях обновления поверхности методом барбатирования перед каждым циклом развертки потенциала активность рабочего электрода восстанавливалась, и зависимость I_p^{1C} от ν становилась стандартной для диффузионно-контролируемого процесса (рис. 6.1 а, пример для **4**). Принимая во внимание предыдущие результаты по механизмам электрохимического восстановления солей арилсульфония [118,119], электрохимическое восстановление **4**, **5** катионов можно представить так, как показано на схеме 6.2.

Таблица 6.1 Пиковые потенциалы ЭХВ (В) соединений **4-10** в MeCN и $EA_1(\text{эВ})$ соединений **6-10**, рассчитанные методом DFT на уровне теории UB3LYP/6-31+G*.

Соединение		4	5	6	7	8	9	10
E_p^{1C}	i=1	-0.83 ^b	-0.87 ^b	-1.74 ^c	-1.77 ^d	-1.70	-1.57	-1.62
	i=2	также как 6	также как 7					
E_p^{1A}	i=1			-1.64 ^c	-1.66 ^d	-1.63	-1.51	-1.54
	i=2	также как 6	также как 7					
$E_{1/2}^e$		-	-	-1.69 ^c	-1.72 ^d	-1.67	-1.54	-1.58
EA_1		-	-	0.665 ^c	0.641 ^d	0.682	0.989	0.935

[а] ЦВА отн. НКЭ на рабочем электроде Pt, скорость развертки потенциала $\nu=0.1 \text{ В/с}$. Пиковые потенциалы соединений **8-10** в MeCN взяты у Васильевой и др.[89]

[b] Необратимый пик.

[c] Потенциал и EA_1 связаны с одноэлектронным обратимым электрохимическим восстановлением **6** в результате распада **4**.

[d] Потенциал и EA_1 связаны с одноэлектронным обратимым электрохимическим восстановлением **7** в результате распада **5**.

[e] Рассчитывается как $(E_p^{1C} + E_p^{1A})/2$ для обратимых пиков.

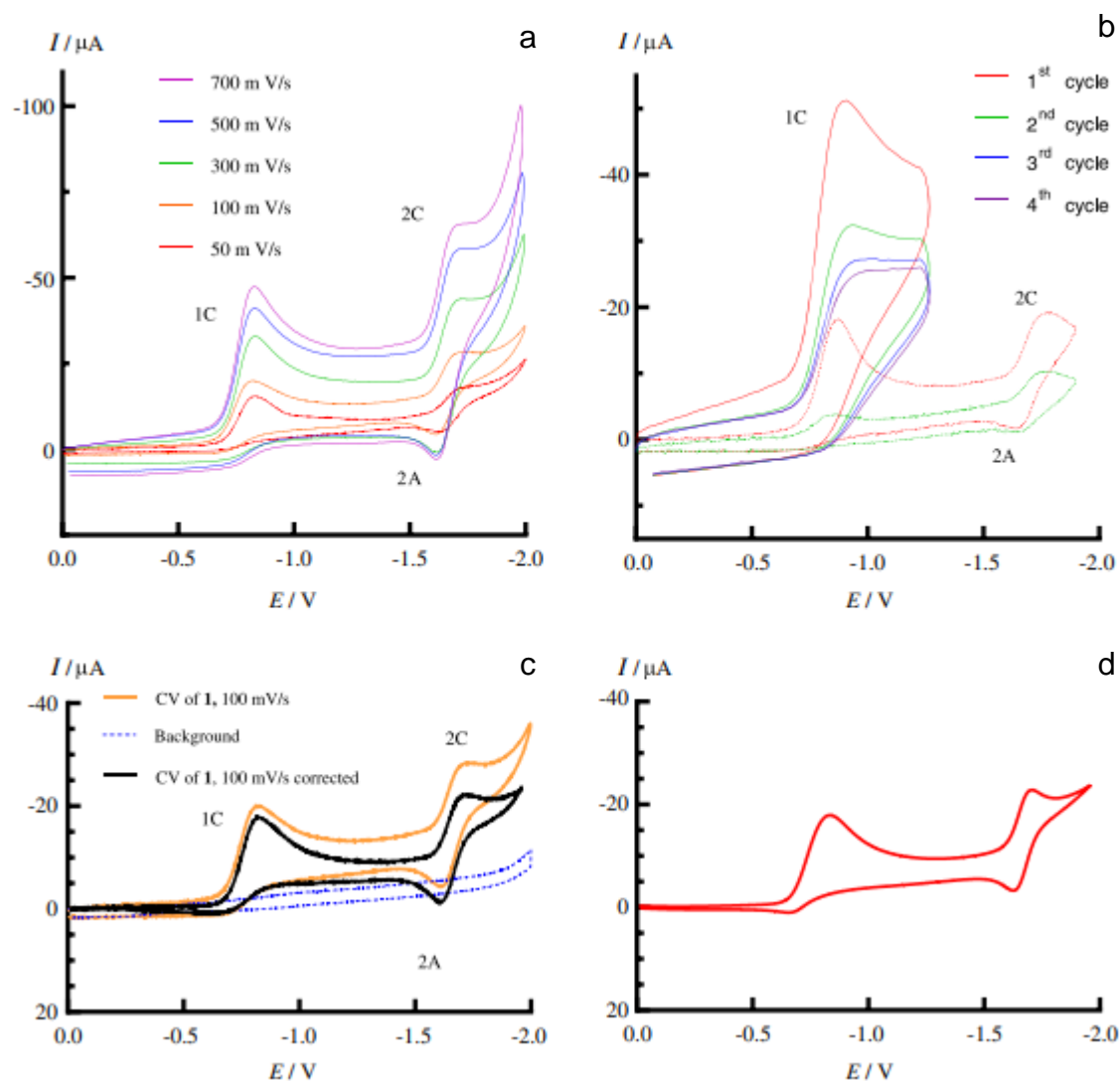


Рисунок 6.1 (а) Циклическая вольтамперограмма **4** в MeCN при различных скоростях развертки потенциала (продувка Ar проводилась перед каждым циклом). (б) Циклические вольтамперограммы **5** в MeCN ($v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, пунктирная линия; 2 V s^{-1} , сплошная линия). (с) Циклическая вольтамперограмма **4** ($v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, желтая линия) и ее поправка на фоновый ток (черная линия). d) Моделирование скорректированной циклической вольтамперограммы **4** ($v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$) с механизмом электрохимического восстановления, показанным на схеме 6.2.

Наблюдаемую пассивацию поверхности рабочего электрода можно объяснить адсорбцией фенилгептилового эфира, образующегося на первой необратимой стадии электрохимического восстановления (схема 6.2). Циклические вольтамперограммы **4**, **5** в ДМФ показывают менее значительную пассивацию поверхности электрода (Прил. рис. п 19 б, с). Отметим, что пассивация рабочего электрода не наблюдалась при электрохимическом восстановлении родственных тиоксантен-9-онов [89], что также

указывает на то, что процесс пассивации можно отнести к адсорбции фенилгептилового эфира.

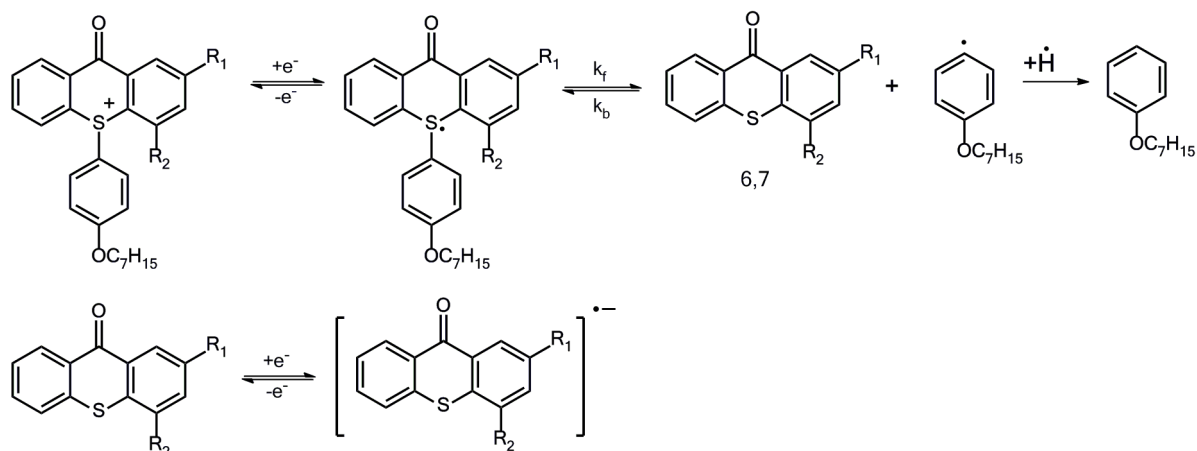


Схема 6.1 Механизм электрохимического восстановления катионов **4**, **5** (R^1 , R^2 : Me(**6**), Et(**7**))

Циклическая вольтамперограмма ЭХВ **4** в диапазоне потенциалов $0.0 > E > -2.0$ В была смоделирована в качестве примера с использованием механизма электрохимического восстановления, показанного на схеме 6.2. Поскольку катион **4** имеет положительный заряд, его подвижность (эффективный коэффициент диффузии) будет зависеть от приложенного потенциала и приведет к появлению соответствующего миграционного тока. Миграционный ток был оценен эмпирически при моделировании ВА кривых **4** (Прил. рис. п 20). Смоделированные ВА кривые ЭХВ **4** в MeCN хорошо согласуются с соответствующей экспериментальной ВА кривой с поправкой на фоновый ток (рис. 6.1 с, d; соответствующие коэффициенты диффузии, оптимизированные потенциалы полуволны и кинетические параметры см. в Прил. табл. п 2.) Адекватное описание ВА кривой **4** (рис. 6.1 с) может быть достигнуто, если гетерогенная константа скорости переноса электрона на первой 1-электронной стадии электрохимического восстановления, $k_s = 0,0018$ см/с, что указывает на медленный перенос электрона. на катион **4** в MeCN, тогда как вторая одноэлектронная обратимая стадия электрохимического восстановления характеризуется быстрой гетерофазной кинетикой (Прил., табл. п 2). Оптимальное число переноса катиона **4**, оказалось равным 0.36 (табл. 1.2) и может быть объяснено большим размером катиона.

6.3 Пиковые потенциалы электрохимического восстановления и сродство к электрону 9H-тиоксантен-9-онов

2,4-Диметил-(**6**), 2,4-диэтил-(**7**) 9H-тиоксантен-9-оны образуются на первой стадии электрохимического восстановления (схема 6.2) в результате разрыва связи C(Ph)-S в катионах **4**, **5**. Затем они обратимо восстанавливаются при более отрицательных потенциалах (рис. 6.1), образуя соответствующие долгоживущие АР, которые наблюдаются в спектрах ЭПР. Потенциалы пиков ЦВА соединений **4**, **5** в MeCN показаны в таблице 6.1 (потенциалы в ДМФ см. в Прил. табл. п 3). В таблице 6.1 также приведены потенциалы первых пиков электрохимического восстановления 2-метил (**8**), 2-Cl (**9**), 2-CO-iPr (**10**), 9H-тиоксантен-9-онов, описанных ранее [89], и рассчитанное методом DFT на уровне теории (U) B3LYP/6-31+G* первое газофазное адиабатическое сродством к электрону (EA_1) соединений **6-10**. Потенциалы $E_{1/2}$ для соединений **6-10** и соответствующие значения EA_1 образуют удовлетворительную линейную регрессию $EA_1 = a \cdot E_{1/2} + b$ (рис.6.2) с параметрами **a**, **b** и r^2 , равными $2,137 \pm 0,205$ эВ/В, $4,287 \pm 0,336$ эВ; 0,973; r – коэффициент корреляции. Присутствие Me или Et групп в 2,4 положениях 9H-тиоксантен-9-онового цикла слабо влияет на сродство к электрону соединений **6**, **7** по сравнению с таковым для соединения **8** (рис.6.2), тогда как заместители Cl и CO-iPr во 2 положении цикла заметно увеличивают EA_1 .

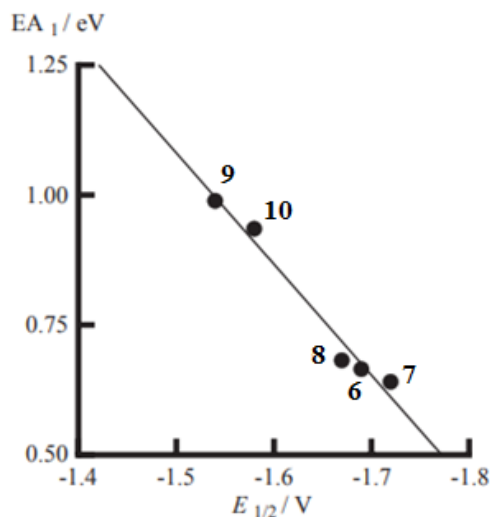


Рисунок 6.2 Корреляция рассчитанных методом DFT газофазных EA_1 соединений **6-10** с экспериментальными потенциалами $E_{1/2}$

6.4 Анион радикалы **6,7** образующиеся на второй стадии электрохимического восстановления соединений **4,5**

Для соединений **4**, **5** с обратимой второй стадией электрохимического восстановления были получены спектры ЭПР АР **6**, **7** путем стационарного электролиза в MeCN и ДМФ на

потенциалах второго пика их ЭХВ (рис. 6.3). Экспериментальные изотропные константы сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ) AP хорошо согласуются с соответствующими константами, рассчитанными на уровне теории (U) B3LYP/6-31+G*/PCM (табл.6.2).

Таблица 6.2. Экспериментальные и рассчитанные константы ИСТВ для AP **9, 10^a**

Соед.	Эксперимент		(U)B3LYP/6-31+G*/PCM
	MeCN	ДМФ	
6	3.284 (H ¹); 0.974 (CH ₃ ²); 3.671 (H ³); 0.438 (CH ₃ ⁴); 0.349 (H ⁵); 3.783 (H ⁶); 0.98 (H ⁷); 3.377 (H ⁸)	3.262 (H ¹); 0.965 (CH ₃ ²); 3.322 (H ³); 0.322 (CH ₃ ⁴); 0.315 (H ⁵); 3.747 (H ⁶) 0.853 (H ⁷) 3.466 (H ⁸)	-3.500 (H ¹); -1.213 (CH ₃ ²) ^b ; - 4.070 (H ³); -0.924 (CH ₃ ⁴) ^b 0.654 (H ⁵); -4.355 (H ⁶); 1.420 (H ⁷); - 3.979 (H ⁸)
7	3.111 (H ¹); 0.689 (-CH ₂ ⁻²); 3.414 (H ³); 0.381 (-CH ₂ ⁻⁴); 0.429 (H ⁵); 3.870 (H ⁶); 0.99 (H ⁷); 3.466 (H ⁸)	3.039 (H ¹); 0.701 (-CH ₂ ⁻²); 3.061 (H ³); 0.360 (-CH ₂ ⁻⁴); 0.331 (H ⁵); 4.120 (H ⁶); 0.965 (H ⁷); 3.542 (H ⁸)	-3.299 (H ¹); -1.539 (-CH ₂ ⁻²) ^b ; - 3.964 (H ³); -1.01 (-CH ₂ ⁻⁴) ^b 0.661 (H ⁵); -4.462 (H ⁶); 1.447 (H ⁷); - 4.076 (H ⁸)

[a] Номера атомов такие же, как у атомов C, с которыми они связаны (Схема 6.1).

[b] константы ИСТВ усредняются в соответствии с трехкратной (для -CH₃) или двукратной (-CH₂-) моделью ядерного обмена.

Согласно расчетам, 9H-тиоксантен-9-оновый остов не является плоским для обоих AP **6, 7** (рис.6.3), что указывает на электронную систему псевдо-π-типа. Между тем, AP производных **8-10** с одним заместителем во 2 положении цикла плоские[89]. Повышение электронодонорной способности заместителей (Cl<CO-iPr<Me<Et) во 2 положении цикла 9H-тиоксантен-9-она для AP соединений **8-10** приводит к снижению ¹H ИСТВ в положении 1 цикла, тогда как ИСТВ с протонами в положениях 3 (AP **8-10**), 6, 8 увеличиваются [89] (Прил. рис. п 21). Присутствие второй Me или Et группы в положении 4 в AP **4, 5** не меняет тенденции (табл. 6.2 и Прил. рис. п 21). Суммарные изменения значений ИСТВ ¹H в AP соединений **6-10** не превышают 0,87 Гс, а присутствие второго заместителя Me или Et в **6, 7** оказывает слабое влияние (Прил. рис. п 21).

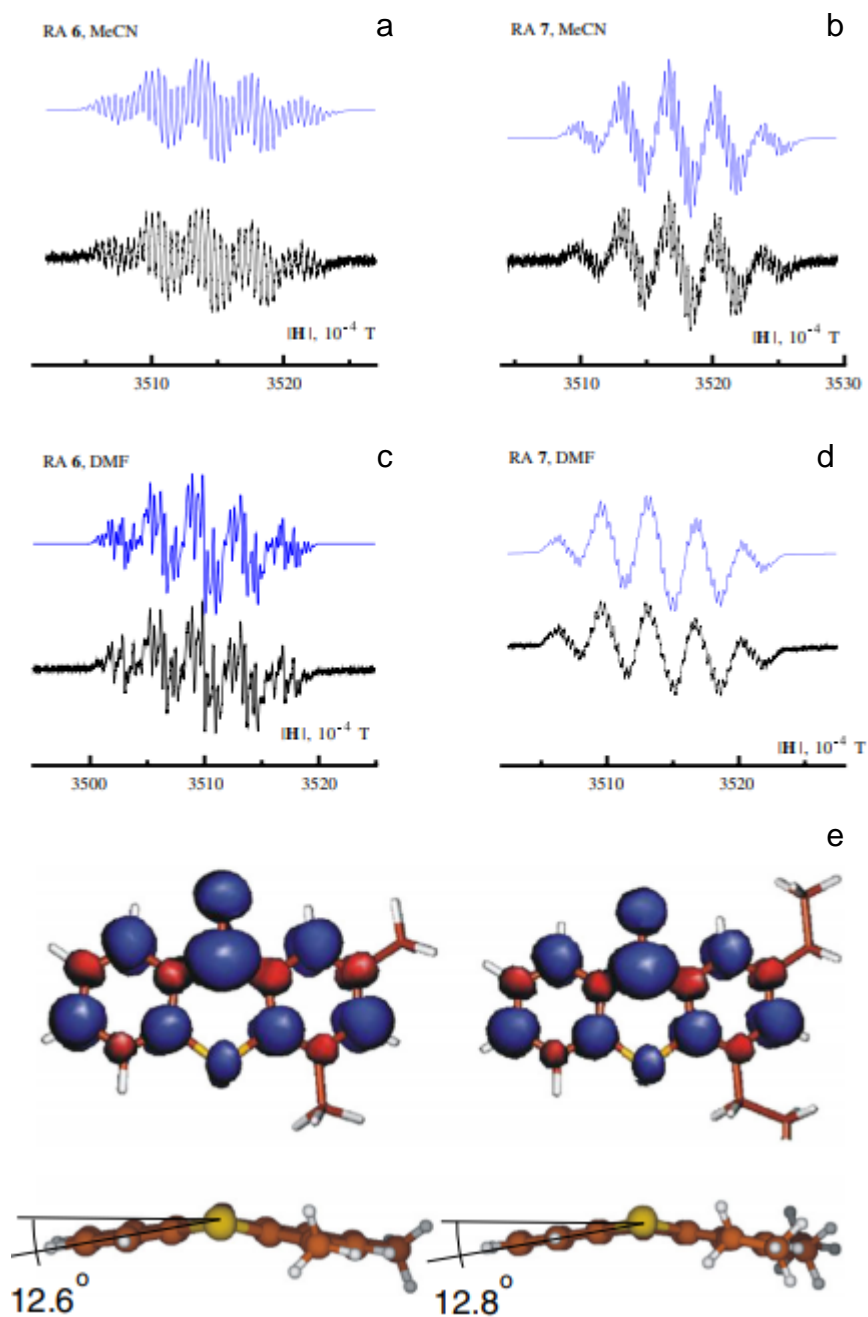


Рисунок 6.3 (a-d) Спектры ЭПР АР 6, 7 в MeCN и ДМФ. **(e)** соответствующие распределения спиновой плотности, рассчитанные на уровне теории (U) B3LYP / 6-31+G*/PCM в растворе и углы внеплоскостных искажений каркасов 9H-тиоксантен-9-онов

6.4 Заключение к главе

Таким образом, впервые описано электрохимическое восстановительное поведение катионов 2,4-диметил (диэтил)-9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-9H-тиоксантиния в ДМФ и

MeCN. В обоих растворителях ЭХВ **4**, **5** представляет собой необратимый одноэлектронный процесс, сопровождающийся разрывом связи C(Ph)-S в тиоксантениевых катионах с образованием соответствующих 2,4-диметил(этил)-9H-тиоксантен-9-онов. Их обратимое одноэлектронное ЭХВ происходит при более отрицательных потенциалах и приводит к соответствующим долгоживущим АР **6**, **7**, которые были впервые охарактеризованы с помощью спектроскопии ЭПР-спектроскопии и расчетов DFT (U) B3LYP / 6-31+G* с учетом растворителя по модели РСМ. Присутствие вторых Me или Et групп в 4 положении тиоксантен-9-онового цикла слабо влияет на распределение спиновой плотности в соответствующих АР, имеющих электронную систему псевдо π -типа.

Отметим, что описанное электрохимическое восстановительное поведение соединений **4**, **5** может найти практическое применение для электрохимически инициированной иммобилизации полезных молекул на поверхности рабочего электрода с использованием реакции радикального сочетания [123].

Вместе с тем, крайняя нестабильность катионов при одноэлектронном переносе в растворе, по всей вероятности, будет препятствовать их использованию в качестве обладающих положительным зарядом пендантных групп в электроактивных полимерах. Однако поведение этих катионов в слоях полимера может привести к образованию свободной валентности и без распада радикала, однако исследования в этой области выходят за рамки данной диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что 2-[бис(4-аминофенил)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-он и его S,S-диоксид, представляющие собой мономеры для синтеза соответствующих электроактивных полиимидов, обладают достаточной термической устойчивостью 9*H*-тиоксантеноновых групп и обратимо восстанавливаются при потенциалах, определяемых природой этих групп, а их одноэлектронно-восстановленные формы являются долгоживущими анион-радикалами с локализацией неспаренного электрона на тиоксантеноновых фрагментах.

2. Синтезированы новые термостойкие амбиполярные полиимиды с пendantsными группами на основе 9*H*-тиоксантен-9-она и его S,S-диоксида. Методом тонкослойной циклической вольтамперометрии установлено, что эти полиимиды способны к обратимому переносу электронов при низких отрицательных потенциалах, величины которых зависят от природы пendantsных групп. Показано, что полосы оптического поглощения пленок полиимидов в условиях электрохимического восстановления связаны с образованием анион-радикальных состояний пendantsных групп внутри полиимидного слоя, а также с обратимым переносом электронов на электроноакцепторную часть полимерной цепи. Для полиимида с 9*H*-тиоксантен-9-онS,S-диоксидной пendantsной группой не наблюдалось образования заметных количеств дианионных состояний пendantsной группы в условиях электронного переноса при высоких потенциалах.

3. Методом центрифугирования с последующим напылением сетки Al электродов изготовлены модельные запоминающие устройства на основе синтезированных полиимидов на базе ITO- и Si-платформ. Модельные устройства памяти продемонстрировали OFF/ON переключения с низким вольтажом и энергонезависимое WORM-поведение.

4. Методом 3D UV-Vis-NIR спектроскопии электрохимии изучено электрохимическое восстановление 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она и его S,S-диоксида – прекурсоров пendantsных групп полиимидов. На основе разработанных эмпирических моделей описания кинетических профилей соответствующих спектроскопических поверхностей для E- и EEC- процесса установлено, что скорость окисления дианиона 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она S,S-диоксида намного выше, чем скорость диспропорционирования его анион-радикала. Тем самым показано, что дианионные состояния 9*H*-тиоксантен-9-он S,S-диоксидной пendantsной группы в слое соответствующего полиимиды не образуются из-за их быстрого окисления за счет электронного переноса на электроноакцепторный блок полиимидной цепи.

5. Методом ЦВА впервые исследовано электрохимическое восстановление ряда солей гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диметил(диэтил) тиоксантения. Показано, что первая стадия ЭХВ катионов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диметил(диэтил)тиоксантения представляет собой одноэлектронный необратимый процесс с быстрым разрывом связи C-S, образованием соответствующих 9*H*-тиоксантен-9-онов, которые затем обратимо и одноэлектронно восстанавливаются на второй стадии ЭХВ при более отрицательных потенциалах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sebastian Nau E.J.W.L.-K. Preface // RSC Polym. Chem. Ser. 2016. Vol. 2016-Janua, № 18. P. xi–xii.
2. No Title.
3. Gregor L. V. Electrical conductivity of polydivinylbenzene films // Thin Solid Films. 1968. Vol. 2, № 3. P. 235–246.
4. Szymanski A., Larson D.C., Labes M.M. A temperature-independent conducting state in tetracene thin film // Appl. Phys. Lett. 1969. Vol. 14, № 3. P. 88–90.
5. Sliva P.O., Dir G., Griffiths C. Bistable switching and memory devices // J. Non. Cryst. Solids. 1970. Vol. 2, № C. P. 316–333.
6. Carchano H., Lacoste R., Segui Y. Bistable electrical switching in polymer thin films // Appl. Phys. Lett. 1971. Vol. 19, № 10. P. 414–415.
7. Gazsó J. Electrical behaviour of thin layer Au-polyethylene-Al sandwiches // Thin Solid Films. 1974. Vol. 21, № 1. P. 43–49.
8. Я.М., Паушкин, Вишнякова Т.П. Лунин А.Ф. Н.С.А. Органические полимерные полупроводники. Вып. 82. Москва: Московский Институт Нефтехимической и газовой промышленности, 1971.
9. Pender L.F., Fleming R.J. Memory switching in glow discharge polymerized thin films // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46, № 8. P. 3426–3431.
10. Sanchez D., Carchano M., Bui A. Electrical properties of metal-polymer (polysterene) silicon devices // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45, № 3. P. 1233–1238.
11. Henisch H.K., Smith W.R. Switching in organic polymer films // Appl. Phys. Lett. 1974. Vol. 24, № 12. P. 589–591.
12. Sadaoka Y., Sakai Y. Switching in poly(N-vinylcarbazole) thin films // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys. 1976. Vol. 72. P. 1911–1915.
13. Chiang C.K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene // Phys. Rev. Lett. 1977. Vol. 39, № 17. P. 1098–1101.
14. The Nobel Prize in Chemistry 2000 [Electronic resource]. URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/> (accessed: 01.07.2021).
15. Bao Z., Dodabalapur A., Lovinger A.J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69, № 26. P. 4108–4110.
16. Antoniadis H. et al. Photovoltaic and photoconductive properties of aluminum/poly(p-

- phenylene vinylene) interfaces // *Synth. Met.* 1994. Vol. 62, № 3. P. 265–271.
17. Burroughes J.H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers // *Nature*. 1990. Vol. 347, № 6293. P. 539–541.
 18. Perlov C. et al. <Polymersemiconductor Rom.Pdf>. 2003. Vol. 426, № November. P. 2–5.
 19. Möller S. et al. A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory // *Nature*. 2003. Vol. 426, № 6963. P. 166–169.
 20. Setter N. et al. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 100, № 5.
 21. Ling Q.D. et al. Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms // *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2008. Vol. 33, № 10. P. 917–978.
 22. Lee T.J. et al. Programmable digital memory devices based on nanoscale thin films of a thermally dimensionally stable polyimide // *Nanotechnology*. 2009. Vol. 20, № 13.
 23. Yang Y. et al. Electrical switching and bistability in organic/polymeric thin films and memory devices // *Adv. Funct. Mater.* 2006. Vol. 16, № 8. P. 1001–1014.
 24. Song S. et al. Three-dimensional integration of organic resistive memory devices // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22, № 44. P. 5048–5052.
 25. Lin W.P. et al. Polymer-based resistive memory materials and devices // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26, № 4. P. 570–606.
 26. Li C. et al. Multilevel memory based on molecular devices // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84, № 11. P. 1949–1951.
 27. Miao S. et al. Molecular length adjustment for organic azo-based nonvolatile ternary memory devices // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, № 32. P. 16582–16589.
 28. Liu J. et al. Bulk heterojunction polymer memory devices with reduced graphene oxide as electrodes // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, № 7. P. 3987–3992.
 29. Orava J., Greer A.L. Chalcogenides for Phase-Change Memory // *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2nd ed. Elsevier B.V., 2018. Vol. 6. 685–734 p.
 30. Lai C.H., Tseng T.Y. Preparation and properties of perovskite thin films for resistive nonvolatile memory applications // *Ferroelectrics*. 2007. Vol. 357, № 1 PART 3. P. 17–27.
 31. Li Y., Sinitskii A., Tour J.M. Electronic two-terminal bistable graphitic memories // *Nat. Mater.* 2008. Vol. 7, № 12. P. 966–971.
 32. Siradjuddin M., Raju V.K., Reddy P.J. Switching in Solution- Grown WF Films // *Phys. status solidi*. 1984. Vol. 81, № 1. P. K37–K41.
 33. Ouyang J. et al. Programmable polymer thin film and non-volatile memory device // *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3, № 12. P. 918–922.
 34. Pan L. et al. Role of oxadiazole moiety in different D-A polyazothines and related

- resistive switching properties // *J. Mater. Chem. C*. 2013. Vol. 1, № 30. P. 4556–4564.
35. Ling Q.D. et al. A dynamic random access memory based on a conjugated copolymer containing electron-donor and -acceptor moieties // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2006. Vol. 45, № 18. P. 2947–2951.
36. Kurosawa T., Higashihara T., Ueda M. Polyimide memory: A pithy guideline for future applications // *Polym. Chem.* 2013. Vol. 4, № 1. P. 16–30.
37. Segui Y., Ai B., Carchano H. Switching in polystyrene films: Transition from on to off state // *J. Appl. Phys.* 1976. Vol. 47, № 1. P. 140–143.
38. Вихарев Л. Перспективные Технологии Производства Памяти. // *Компоненты И Технологии* • 2006. Vol. 12.
39. Kim D.M. et al. Programmable permanent data storage characteristics of nanoscale thin films of a thermally stable aromatic polyimide // *Langmuir*. 2009. Vol. 25, № 19. P. 11713–11719.
40. Wang K.L. et al. Nonvolatile electrical switching and write-once read-many-times memory effects in functional polyimides containing triphenylamine and 1,3,4-oxadiazole moieties // *Macromolecules*. 2010. Vol. 43, № 17. P. 7159–7164.
41. Liu Q. et al. High-performance optoelectrical dual-mode memory based on spiropyran-containing polyimide // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97, № 25. P. 18–21.
42. Scott J.C., Bozano L.D. Nonvolatile memory elements based on organic materials // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19, № 11. P. 1452–1463.
43. Asadi K. et al. Organic non-volatile memories from ferroelectric phase-separated blends // *Nat. Mater.* 2008. Vol. 7, № 7. P. 547–550.
44. Ling Q.D. et al. Synthesis and dynamic random access memory behavior of a functional polyimide // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, № 27. P. 8732–8733.
45. Chen C.J. et al. Novel programmable functional polyimides: Preparation, mechanism of CT induced memory, and ambipolar electrochromic behavior // *J. Mater. Chem. C*. 2013. Vol. 1, № 45. P. 7623–7634.
46. Liu Y.L. et al. Volatile electrical switching in a functional polyimide containing electron-donor and -acceptor moieties // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105, № 4. P. 1–9.
47. Liu Y. et al. Synthesis and properties of high-performance functional polyimides containing rigid nonplanar conjugated tetraphenylethylene moieties // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* John Wiley and Sons Inc, 2013. Vol. 51, № 6. P. 1302–1314.
48. Hahm S.G. et al. Electrically bistable nonvolatile switching devices fabricated with a high performance polyimide bearing diphenylcarbonyl moieties // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19, № 15. P. 2207–2214.

49. Kim K. et al. Nonvolatile unipolar and bipolar bistable memory characteristics of a high temperature polyimide bearing diphenylaminobenzylidenylimine moieties // *J. Phys. Chem. B*. 2009. Vol. 113, № 27. P. 9143–9150.
50. Hu B. et al. Nonvolatile bistable resistive switching in a new polyimide bearing 9-phenyl-9*H*-carbazole pendant // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, № 2. P. 520–526.
51. Hahm S.G. et al. Novel rewritable, non-volatile memory devices based on thermally and dimensionally stable polyimide thin films // *Adv. Funct. Mater.* 2008. Vol. 18, № 20. P. 3276–3282.
52. You N.H. et al. Synthesis and memory device characteristics of new sulfur donor containing polyimides // *Macromolecules*. 2009. Vol. 42, № 13. P. 4456–4463.
53. Park S. et al. High temperature polyimide containing anthracene moiety and its structure, interface, and nonvolatile memory behavior // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. Vol. 3, № 3. P. 765–773.
54. Liu S.H. et al. High-performance polyimide-based ReRAM for nonvolatile memory application // *IEEE Electron Device Lett.* 2013. Vol. 34, № 1. P. 123–125.
55. Hahm S.G. et al. Programmable digital polymer memories // *Curr. Opin. Chem. Eng.* Elsevier Ltd, 2013. Vol. 2, № 1. P. 79–87.
56. Bin Zhang Y.C.K.-G.N., En-Tang K. *Electrical Memory Materials and Devices* // *Polymer Chemistry Series*. 2015. 1–53 p.
57. Chen H. et al. Synthesis of poly(pyridine-imide)s and their electronic memory performances // *Sci. China Chem.* 2017. Vol. 60, № 2. P. 237–242.
58. Lee T.J. et al. Programmable digital nonvolatile memory behaviors of donor-acceptor polyimides bearing triphenylamine derivatives: Effects of substituents // *Polym. Chem.* 2012. Vol. 3, № 5. P. 1276–1283.
59. Yen H.J., Liou G.S. Solution-processable triarylamine-based high-performance polymers for resistive switching memory devices // *Polym. J.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 48, № 2. P. 117–138.
60. Ree B.J. et al. Clues to the electrical switching mechanism of carbazole-containing polyimide thin films // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6, № 23. P. 21692–21701.
61. Yu A.D. et al. Multilevel nonvolatile flexible organic field-effect transistor memories employing polyimide electrets with different charge-transfer effects // *Macromol. Rapid Commun.* 2014. Vol. 35, № 11. P. 1039–1045.
62. Ko Y.G. et al. Various digital memory behaviors of functional aromatic polyimides based on electron donor and acceptor substituted triphenylamines // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45, № 9. P. 3749–3758.

63. Lee T.J. et al. Programmable digital nonvolatile memory behaviors of donor-acceptor polyimides bearing triphenylamine derivatives: Effects of substituents // *Polym. Chem. Royal Society of Chemistry*, 2012. Vol. 3, № 5. P. 1276–1283.
64. Chu C.W. et al. Organic donor-acceptor system exhibiting electrical bistability for use in memory devices // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17, № 11. P. 1440–1443.
65. Lai Y.C. et al. Electrically bistable memory devices based on all-conjugated block copolythiophenes and their PCBM composite films // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21, № 38. P. 14502–14508.
66. Li Y.Q. et al. Nonvolatile memory devices based on polyimides bearing noncoplanar twisted biphenyl units containing carbazole and triphenylamine side-chain groups // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21, № 39. P. 15643–15654.
67. Zhang B. et al. Nonvolatile rewritable memory effects in graphene oxide functionalized by conjugated polymer containing fluorene and carbazole units // *Chem. - A Eur. J.* 2011. Vol. 17, № 37. P. 10304–10311.
68. Chen C.J. et al. Resistive switching non-volatile and volatile memory behavior of aromatic polyimides with various electron-withdrawing moieties // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, № 28. P. 14085–14093.
69. Zhang B. et al. Electrical bistability and WORM memory effects in donor-acceptor polymers based on poly(N-vinylcarbazole) // *Chempluschem.* 2012. Vol. 77, № 1. P. 74–81.
70. Liu C.L., Chen W.C. Donor-acceptor polymers for advanced memory device applications // *Polym. Chem.* 2011. Vol. 2, № 10. P. 2169–2174.
71. Teo E.Y.H. et al. Non-volatile WORM memory device based on an acrylate polymer with electron donating carbazole pendant groups // *Org. Electron.* 2006. Vol. 7, № 3. P. 173–180.
72. Zhang B. et al. The steric effect of aromatic pendant groups and electrical bistability in π -stacked polymers for memory devices // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14, № 13. P. 4640–4650.
73. Lim S.L. et al. Conformation-induced electrical bistability in non-conjugated polymers with pendant carbazole moieties // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19, № 21. P. 5148–5157.
74. Kuorosawa T. et al. High performance volatile polymeric memory devices based on novel triphenylamine-based polyimides containing mono- or dual-mediated phenoxy linkages // *Macromolecules.* 2010. Vol. 43, № 3. P. 1236–1244.
75. Hwang W., Kao K.C. On the theory of filamentary double injection and electroluminescence in molecular crystals // *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 3845, № 1974. P.

- 3845–3855.
76. Wierschem A. et al. Observation of current-density filamentation in multilayer structures by EBIC measurements // *Scanning*. 1995. Vol. 17, № 2. P. 106–116.
 77. Joo W.J. et al. Metal filament growth in electrically conductive polymers for nonvolatile memory application // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110, № 47. P. 23812–23816.
 78. Kurosawa T. et al. Tuning the electrical memory characteristics from volatile to nonvolatile by perylene imide composition in random copolyimides // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45, № 11. P. 4556–4563.
 79. Hu Y.C. et al. Novel triphenylamine-containing ambipolar polyimides with pendant anthraquinone moiety for polymeric memory device, electrochromic and gas separation applications // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, № 38. P. 20394–20402.
 80. Kurosawa T. et al. Inducing a high twisted conformation in the polyimide structure by bulky donor moieties for the development of non-volatile memory // *Eur. Polym. J.* 2013. Vol. 49, № 10. P. 3377–3386.
 81. Liu C.L. et al. New dibenzothiophene-containing donor-acceptor polyimides for high-performance memory device applications // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, № 13. P. 5930–5939.
 82. Li Y. et al. Resistive switching characteristics of polyimides derived from 2,2'-aryl substituents tetracarboxylic dianhydrides // *Polym. Int.* 2011. Vol. 60, № 12. P. 1679–1687.
 83. Kurosawa T. et al. Tuning the electrical memory characteristics from volatile to nonvolatile by perylene imide composition in random copolyimides // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45, № 11. P. 4556–4563.
 84. DAVIDSON R.S., PRATT J. NOVEL COMPOUNDS FOR USE AS PHOTOINITIATORS. 2003.
 85. WO1997047660 INITIATEUR DE PHOTOPOLYMERISATION ET COMPOSITION DURCISSABLE PAR RAYONNEMENT ACTINIQUE COMPRENANT CET INITIATEUR [Electronic resource]. URL: <https://patentscope.wipo.int/search/fr/detail.jsf?docId=WO1997047660&tab=PCTDOCUMENTS> (accessed: 01.07.2021).
 86. HERLIHY S.L., DAVIDSON R.S. THIOXANTHONE DERIVATIVES, AND THEIR USE AS CATIONIC PHOTOINITIATORS. 2003.
 87. Kaatz G.W. et al. Phenothiazines and thioxanthenes inhibit multidrug efflux pump activity in *Staphylococcus aureus* // *Antimicrob. Agents Chemother.* 2003. Vol. 47, № 2. P. 719–726.

88. Birgit K.G. 2) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT. 2010. 1–69 p.
89. Vasilieva N. V. et al. Redox properties and radical anions of 2-substituted thioxanthen-9-ones and their 2-methyl S-oxide derivatives // *Mendeleev Commun.* 2013. Vol. 23, № 6. P. 334–336.
90. G. Vasiliu, N. Rasanu O.M. No Title // *Rev. Chim.* 1968. Vol. 19. P. 561.
91. Kulszewicz-Bajer I., Rózsalska I., Kurylek M. Synthesis and spectroscopic properties of aniline tetramers. Comparative studies // *New J. Chem. Royal Society of Chemistry*, 2004. Vol. 28, № 6. P. 669–675.
92. Loskutov V.A., Shelkovnikov V. V. Synthesis of 2-ammonio(phosphonio)methyl-9-oxo-10-(4-heptyloxyphenyl)thioxanthenium bis[hexafluorophosphates(V)] // *Russ. J. Org. Chem.* 2006. Vol. 42, № 7. P. 1097–1100.
93. Loskutov V.A., Shelkovnikov V.B. Synthesis of hexafluorophosphates of 9-oxo-10-(4-heptoxyphenyl)thioxanthenium // *Russ. J. Org. Chem.* 2006. Vol. 42, № 2. P. 298–301.
94. Vlasov V.M. O.I.A. KINETICS OF THE INTERACTION OF ARYLAMINES AND DIARYLAMINES N-ANIONS WITH N-NITROFLUOROBENZENE IN DIMETHYLSULFOXIDE // *RUSS J ORG CHEM+*. 1994. Vol. 30, № 10. P. 1507–1512.
95. Duling D.R. Simulation of Multiple Isotropic Spin-Trap EPR Spectra // *J. Magn. Reson. Ser. B.* 1994. Vol. 104, № 2. P. 105–110.
96. С.В. Р. et al. СПЕКТРАЛЬНЫЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ЭЛЛИПС-1891-САГ // *ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА*. 2012. Vol. 2. P. 161.
97. Tompkins H. I.E.A. Handbook of Ellipsometry. Springer: William Andrew Publishing, 2005. 847 p.
98. ГРИЦЕНКО В.А. et al. СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА А-SINX :H // *ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ*. 2019. Vol. 156, № 5(11). P. 1003–1015.
99. Schmidt M.W. et al. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14, № 11. P. 1347–1363.
100. Li Y. et al. Rewritable and non-volatile memory effects based on polyimides containing pendant carbazole and triphenylamine groups // *Macromol. Chem. Phys.* 2011. Vol. 212, № 21. P. 2360–2370.
101. Ling Q. et al. Non-volatile polymer memory device based on a novel copolymer of N-vinylcarbazole and Eu-complexed vinylbenzoate // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17, № 4. P. 455–459.

102. Yen H.-J., Liou G.-S. Solution-processable triarylamine-based high-performance polymers for resistive switching memory devices // *Polym. J.* 2016. Vol. 48. P. 117–138.
103. Yen H.J., Lin K.Y., Liou G.S. High T_g, ambipolar, and near-infrared electrochromic anthraquinone-based aramids with intervalence charge-transfer behavior // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2012. Vol. 50, № 1. P. 61–69.
104. Li Y. et al. Synthesis and memory characteristics of polyimides containing noncoplanar aryl pendant groups // *Polymer (Guildf). Elsevier Ltd*, 2012. Vol. 53, № 1. P. 229–240.
105. Hlavatý J., Volke J., Bakos V. Electrochemical reduction of 2,2'-dinitrophenyl ether and 2,2'-dinitrodiphenylamine at mercury cathodes // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 1983. Vol. 48, № 2. P. 379–393.
106. Liu Y. et al. Exceptionally thermostable and soluble aromatic polyimides with special characteristics: Intrinsic ultralow dielectric constant, static random access memory behaviors, transparency and fluorescence // *Mater. Chem. Front. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 1, № 2. P. 326–337.
107. Chou Y.H. et al. Thiophene and selenophene donor-acceptor polyimides as polymer electrets for nonvolatile transistor memory devices // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45, № 17. P. 6946–6956.
108. Huang L.T., Yen H.J., Liou G.S. Substituent effect on electrochemical and electrochromic behaviors of ambipolar aromatic polyimides based on aniline derivatives // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, № 24. P. 9595–9610.
109. Ayala D. et al. Synthesis and characterization of novel polyimides with bulky pendant groups // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1999. Vol. 37, № 6. P. 805–814.
110. Peterson J.D., Vyazovkin S., Wight C.A. Stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate) // *Macromol. Rapid Commun.* 1999. Vol. 20, № 9. P. 480–483.
111. Wu J.-H. et al. Side-chain and linkage-mediated effects of anthraquinone moieties on ambipolar poly(triphenylamine)-based volatile polymeric memory devices // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50, № 38. P. 4915.
112. Shundrina I.K. et al. Synthesis, Electrochemical Reduction and Radical Anions of 2-[Bis(4-amino(nitro)phenyl)aminomethyl]-9 H -thioxanthene-9-one Derivatives // *European J. Org. Chem.* 2018. Vol. 2018, № 26. P. 3471–3480.
113. Mazur S., Lugg P.S., Yarnitzky C. Electrochemistry of Aromatic Polyimides // *J. Electrochem. Soc.* 1987. Vol. 134, № 2. P. 346–353.
114. Winograd N., Blount H.N., Kuwana T. Spectroelectrochemical measurement of chemical reaction rates. First-order catalytic processes // *J. Phys. Chem. American Chemical*

- Society, 1969. Vol. 73, № 10. P. 3456–3462.
115. DeAngelis, T. P., Heineman W.R. An Electrochemical Experiment Using an Optically Transparent Thin Layer Electrode // J. Chem. Educ. 1976. Vol. 53. P. 594–597.
 116. Scherson D.A., Tolmachev Y. V., Stefan I.C. Ultraviolet/Visible Spectroelectrochemistry // Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
 117. Makarov A.Y. et al. Chemistry of Herz radicals: a new way to near-IR dyes with multiple long-lived and differently-coloured redox states // Chem. Commun. 2020. Vol. 56, № 5. P. 727–730.
 118. Finkelstein M., Petersen R.C., Ross S.D. Electrochemical Degradation of Aryl Sulfonium Salts // J. Electrochem. Soc. 1963. Vol. 110, № 5. P. 422.
 119. Saeva F.D., Morgan B.P. Mechanism of one-electron electrochemical reductive cleavage reactions of sulfonium salts // J. Am. Chem. Soc. 1984. Vol. 106, № 15. P. 4121–4125.
 120. Tsai E.W. et al. Electrochemistry of thioxanthene, thioxanthone and related compounds in acetonitrile // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1986. Vol. 210, № 1. P. 45–67.
 121. Ran R., Pittman C.U. An improved synthesis of cyclohexenothioxanthenones // J. Heterocycl. Chem. 1993. Vol. 30, № 6. P. 1673–1675.
 122. Riahi S. et al. Theoretical and experimental report on the determination of oxidation potentials of dihydroxyanthracene and thioxanthenes derivatives // Chem. Phys. 2007. Vol. 337, № 1–3. P. 33–38.
 123. Beckwith A.L.J., Bowry V.W., Ingold K.U. Kinetics of nitroxide radical trapping. 1. Solvent effects // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114, № 13. P. 4983–4992.

ПРИЛОЖЕНИЕ

2.1.1 Синтез мономеров **1a-c**, **2a-d**

Смесь безводного K_2CO_3 (1.2 г, 8.7 мМоль) в 25 мл сухого MeCN перемешивали при комнатной температуре. Затем к смеси добавляли производные 2-бромметил 9H-тиоксантен-9-она (3.7 мМоль) и 4,4'-динитродифениламин (0.96 г, 3.7 мМоль). Смесь нагревали при перемешивании при 80 °С в течение 5 часов и охлаждали. Продукт фильтровали, промывали водой и этанолом, сушили при комнатной температуре и получали продукты **1a-c** с выходами 84–90% (Схема 3.1, основной текст). Синтез мономеров **1a-c** выполнен к.х.н. И.А. Оськиной.

2-[[Бис(4-нитрофенил)аминометил]-9H-тиоксантен-9-он (1a):

Желтое твердое вещество, выход составил - 90%. Т.пл. 232-233°C. ИК спектр (KBr): 1321, 1580. 1636 cm^{-1} . УФ спектр (EtOH): λ_{max} 260 (lg ϵ 4.43), λ_{max} 393 (lg ϵ 4.24). ЯМР спектр 1H (300 MHz, [D6]DMSO): δ = 5.48 (s, 2H), 5.48 (s, 2H, CH_2), 7.43 – 7.45 (d, J = 9.2Hz, 4H_{Ar}), 7.56 – 7.60 (m, 1H), 7.70 – 7.72 (m, 1H), 7.76 – 7.79 (m, 1H), 7.84 – 7.86 (m, 1H), 8.18 – 8.21 (d, J = 9.2 Hz, 4H_{Ar}), 8.40 – 8.44 (m, 1H) ppm. ЯМР спектр ^{13}C (75.5 MHz, [D6] DMSO): δ = 54.7, 120.9, 128.3, 128.4, 125.7, 125.7, 126.8, 126.9, 127.3, 129.1, 131.4, 133.1, 135.5, 136.1, 141.7, 151.5, 178.6 ppm. $C_{26}H_{17}N_3O_5S$: Рассчитано, %: C 64.60, H 3.52, N 8.70, S 6.63; Найдено, %: C 64.58, H 3.40, N 8.59, S 6.63.

2-[[Бис(4-нитрофенил)аминометил]-9H-тиоксантен-9-он S-оксид (1b):

Желтое твердое вещество, выход составил - 89%. Т.пл. 242-243°C. ИК спектр (KBr): 1321, 1580. 1666 cm^{-1} . УФ спектр (EtOH): λ_{max} 235 (lg ϵ 3.52), λ_{max} 394 (lg ϵ 3.28). ЯМР спектр 1H (400 MHz, [D6]DMSO): δ = 5.53 (s, 2H, CH_2), 7.42 – 7.45 (d, J = 9.1Hz, 4H_{Ar}), 7.82 – 7.8 (m, 1H), 7.88 – 7.90 (m, 1H), 7.95 – 7.99 (m, 1H), 8.10 – 8.12 (m, 2H), 8.18 – 8.21 d (d, J = 9.2Hz, 4H_{Ar}), 8.20 (m, 1H), 8.24 – 8.26 (m, 1H) ppm. Спектр ЯМР ^{13}C (125.8 MHz, [D6]DMSO): δ = 56.5, 122.8, 127.6, 128.5, 129.5, 130.2, 130.3, 130.6, 130.6, 133.7, 133.9, 136.1, 143.5, 143.7, 145.5, 146.6, 153.3, 181.4 ppm. $C_{26}H_{17}N_3O_6S$: Рассчитано, %: C 62.53, H 3.41, N 8.42, S 6.41; Найдено, %: C 62.20, H 3.35, N 8.43, S 6.52.

2-[[Бис(4-нитрофенил)аминометил]-9H-тиоксантен-9-он S,S-диоксид (1c):

Желтое твердое вещество, выход составил -84%. Т.пл. 222-223°C. ИК спектр (KBr): 1321, 1580. 1680 cm^{-1} . УФ спектр (EtOH): λ_{max} 233 (lg ϵ 4.11), λ_{max} 393 (lg ϵ 3.93). Спектр ЯМР 1H (400 MHz, [D6]DMSO): δ = 5.54 (s, 2H, CH_2), 7.42 – 7.44 (d, J = 9.2Hz, 4H_{Ar}), 7.93 –

7.97 (m, 2H), 8.03 – 8.07 (m, 1H), 8.18 – 8.21 (m, $J = 9.2\text{ Hz}$, 3H + 4H_{Ar}), 8.25 – 8.27 (m, 1H) ppm. Спектр ЯМР ¹³C (75.5 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 54.6, 120.9, 123.4, 124.1, 125.9, 126.8, 129.0, 130.0, 130.3, 133.3, 134.0, 135.6, 139.2, 140.2, 142.0, 144.0, 151.3, 178.0$ ppm. C₂₆H₁₇N₃O₇S: Рассчитано, % C 60.58, H 3.30, N 8.16, S 6.21; Найдено, %: C 60.38, H 3.30, N 7.98, S 6.23.

2-{{[Бис (4-аминофенил) аминометил]-9H-тиоксантен-9-он (2a):

2- {[Бис (4-нитрофенил) аминометил]-9H-тиоксантен-9-оны **1a** или **1b** (0.5 мМоль) и 10% Pd/C (0.02 г) диспергировали в 4 мл ТГФ в трехгорлой круглодонной колбе объемом 100 мл, снабженной мешалкой для перемешивания, в атмосфере аргона (Схема 3.2, основной текст). Раствор суспензии нагревали с обратным холодильником и к смеси медленно добавляли гидразин гидрат (0.2 мл). Еще через 24 ч кипячения с обратным холодильником смесь фильтровали для удаления Pd/C и охлаждали. Выпавший в осадок продукт собирали фильтрованием и сушили. Неочищенный продукт пропускали через хроматографическую колонку с силикагелем (CHCl₃) в результате получили соединение **2a** с выходом 80% в обоих случаях. **2a**: Белое твердое вещество. Т.пл. 174°C; ИК спектр (KBr): 1620, 3323, 3412 cm⁻¹. УФ спектр (EtOH): λ_{max} 261 (lg ϵ 4.7). Спектр ЯМР ¹H (400 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 4.67$ (s, 4H, 2NH₂), 4.84 (s, 2 H, CH₂), 6.46 – 6.48 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H_{Ar}), 6.67 – 6.69 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H_{Ar}), 7.54 (m, 1H), 7.71 (m, 3H), 7.76 (m, 1H), 8.43 (m, 2H). Спектр ЯМР ¹³C (125.8 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 55.9, 114.9, 121.6, 126.4, 126.6, 127.1, 128.2, 128.3, 129.0, 132.0, 132.8, 134.5, 136.5, 138.9, 139.4, 142.8, 178.7$ ppm. Масс-спектрометрия высокого разрешения (MCBP) m/z: Рассчитанный для C₂₆H₂₁N₃OS: 423.1400 [M+H]⁺; Найдено: 423.1396.

Общая процедура синтеза соединений 2b-d:

Смесь 2- {[бис(4-нитрофенил) аминометил]-9H-тиоксантен-9-она **1a** (или 2 - {[бис (4-нитрофенил) аминометил} -9H -тиоксантен-9-он S-оксида **1b** или 2- {[бис (4-нитрофенил) аминометил} -9H-тиоксантен-9-он S,S-диоксида **1c**) (0.2 мМоль) и уксусной кислоты (20 мл) смешивали при комнатной температуре. Порошок цинка (2 мМоль) добавляли на 30 минут (Схема 3.2, основной текст), затем смесь фильтровали и фильтрат упаривали при пониженном давлении. Остаток промывали водой и сушили. После чего остаток пропускали через хроматографическую колонку на силикагеле (CHCl₃), получая соединения **2b-d** с выходами 78–82%.

2-{{[Бис(4-аминофенил)аминоэтил]-9H-тиоксантен-9-он S,S-диоксид (2b):

Белое твердое вещество, 80%. Т.пл. 118°C ; ИК спектр (KBr): 1622, 3367, 3435 cm^{-1} . УФ спектр (EtOH): λ_{max} 250 (lg ϵ 4.0). Спектр ЯМР ^1H (400 MHz, [D6]DMSO): δ = 4.41 (s, 4H, 2NH₂), 4.83 (s, 2 H, CH₂), 6.44 – 6.46 (d, J = 8.7 Hz, 4H_{Ar}), 6.64 – 6.66 (d, J = 8.7 Hz, 4H_{Ar}), 7.54 (m, 1H), 7.59 (m, 1H), 7.72 (m, 1H), 7.93 (m, 2H), 7.98 (m, 2H) ppm. Спектр ЯМР ^{13}C (100.6 MHz, [D6]DMSO): δ = 56.6, 114.9, 121.4, 122.9, 123.3, 123.5, 125.3, 126.1, 127.9, 132.7, 133.6, 135.7, 138.6, 138.9, 142.9, 143.1, 146.3, 178.4 ppm. МСВР m/z: рассчитано для C₂₆H₂₁N₃O₃S: 455.1298 [M+H]⁺; найдено 455.1292.

2c: Белое твердое вещество, выход составил - 82%. Т.пл. 182°C; ИК спектр (KBr): 3363, 3431 cm^{-1} . УФ спектр (EtOH): λ_{max} 268 (lg ϵ 4.0). Спектр ЯМР ^1H (400 MHz, [D6]DMSO): δ = 3.8 (s, 2H, CH₂), 4.63 (s, 4H, 2NH₂), 4.69 (s, 2 H, CH₂), 6.44 – 6.46 (d, J = 8.7 Hz, 4H_{Ar}), 6.64 – 6.66 (d, J = 8.7 Hz, 4H_{Ar}), 7.54 (m, 1H), 7.59 (m, 1H), 7.72 (m, 1H), 7.92 (m, 2H), 7.96 (m, 2H) ppm. Спектр ЯМР ^{13}C (125.8 MHz, [D6]DMSO): δ = 38.1, 56.1, 114.9, 121.5, 125.2, 126.4, 126.5, 126.6, 126.7, 128.2, 130.5, 133.0, 135.8, 135.9, 139.1, 139.3, 142.6 ppm. МСВР m/z: рассчитано для C₂₆H₂₃N₃S: 409.1607. [M+H]⁺; найдено 409.1603.

2d: Белое твердое вещество, выход составил - 78%. М.р. 175°C; ИК спектр (KBr): 3352, 3429 cm^{-1} . УФ спектр (EtOH): λ_{max} 267 (lg ϵ 4.0). Спектр ЯМР ^1H (400 MHz, [D6]DMSO): δ = 3.83 (s, 2H, CH₂), 4.62 (s, 4H, 2NH₂), 4.68 (s, 2H, CH₂), 6.42 – 6.44 d (d, J= 8.7 Hz, 4 H_{Ar}), 6.63 – 6.65 (d, J= 8.7 Hz, 4H_{Ar}), 7.19 (m, 1H), 7.24 (m, 2H), 7.37 (m, 2H), 7.44 (m, 2H) ppm. Спектр ЯМР ^{13}C (100.6 MHz, [D6]DMSO): δ = 38.1, 56.1, 114.8, 121.4, 125.3, 126.5, 126.6, 126.7, 126.8, 128.3, 130.6, 133.1, 135.9, 136.0, 139.1, 139.4, 142.7 ppm. C₂₆H₂₃N₃OS: Рассчитано C 73.41, H 5.41, N 9.88, S 7.53; Найдено: C 73.63, H 5.43, N 9.55, S 7.35.

2- [Бис (4-аминофенил)] амин

был синтезирован, по методике, описанной в статье [1], и был использован для синтеза **PI 3**. 2-[Бис (4-аминофенил)]аминоантрахинон был синтезирован в соответствии с методом, описанным в статье[2]. Было обнаружено, что его свойства ^1H , ^{13}C ЯМР и ИК идентичны описанным в [2]. Это соединение было использовано для синтеза **PI 4**. Синтез 2-[Бис(4-аминофенил)]амин и 2-[Бис(4-аминофенил)]аминоантрахинона был выполнен в НИОХ СО РАН в ЛЭАСМ к.х.н. И.В.Олейник.

2.1.2 Синтез тиоксантениевых солей

Соли **4**, **5** были синтезированы в соответствии с описанной методикой [3,4] реакцией соответствующих 2,4-диметил(диэтил)-9H-тиоксантен-9-он S-оксида с гептилфенил

эфиром. В качестве агента для дегидратации использовали смесь метансульфоновой кислоты с пентоксидом фосфора с последующим добавлением водного раствора KPF_6 (3 мМоль). Соли тиоксантениевых солей были синтезированы в НИОХ СО РАН в лаборатории ЛОСМ к.х.н. В.А.Лоскутовым и любезно предоставлены для исследований.

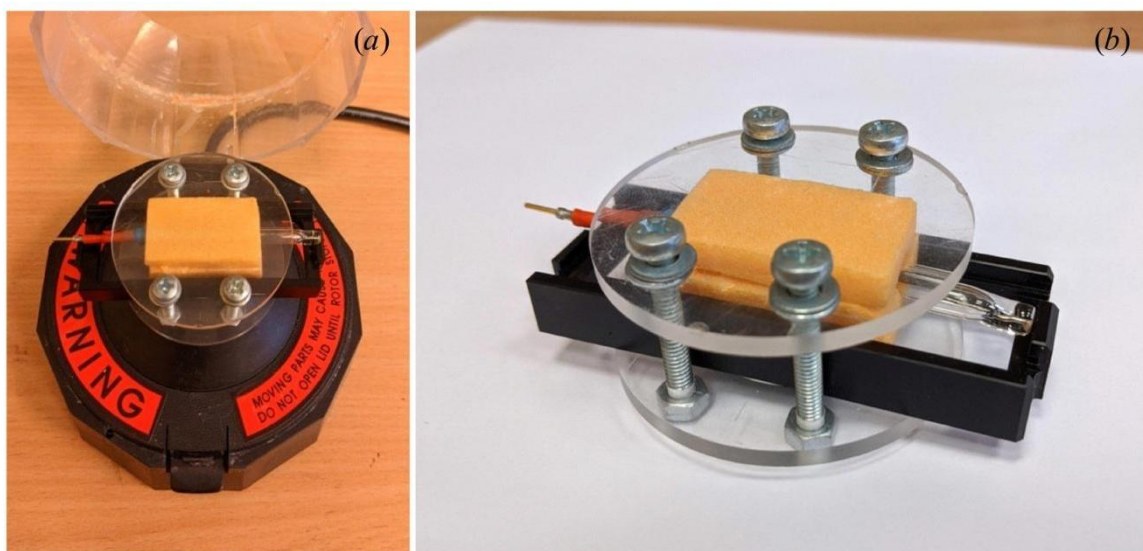


Рисунок п 1 (а) Миницентрифуга с модифицированной насадкой для центрифугирования Pt- рабочего электрода для ВА измерений и (б) модифицированная насадка с Pt рабочим электродом.



Рисунок п 2 Цельнопаянная газораспределительная система высокого вакуума для сушки электродов, подключенная к масляному диффузионному насосу.

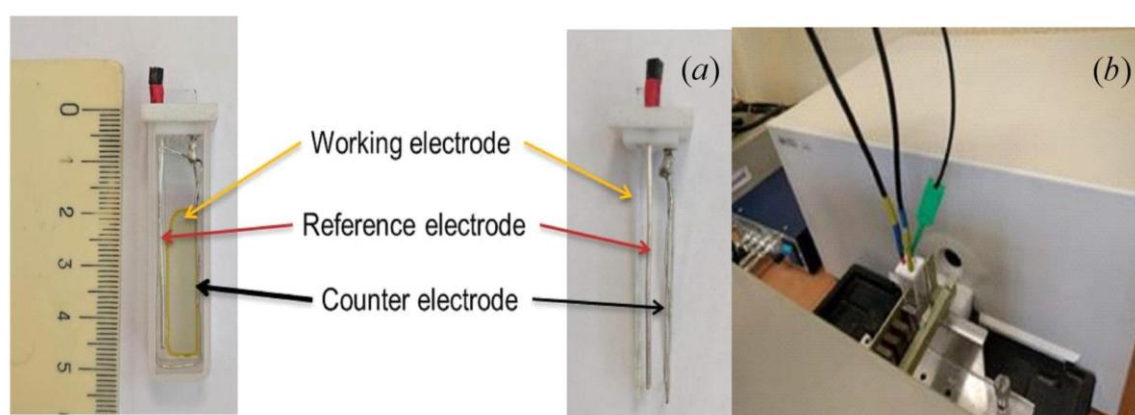


Рисунок п 3 (а) Спектроэлектрохимическая ячейка для изучения электрохромных свойств полиимидных пленок и (b) её расположение в спектрофотометре.

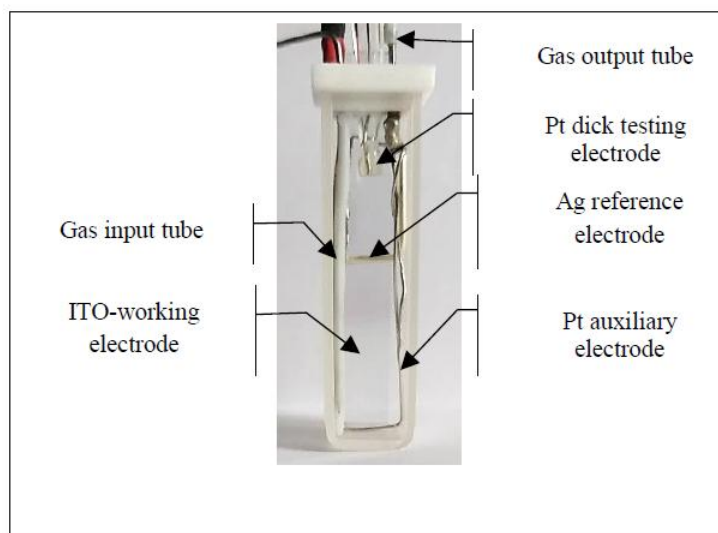


Рисунок п 4 Спектроэлектрохимическая ячейка с прозрачным рабочим электродом ITO и Pt дисковым электродом для предварительных испытаний.



Рисунок п 5 Прибор Mini-spin модифицированной насадкой со специальной камерой для центрифугирования подложек.

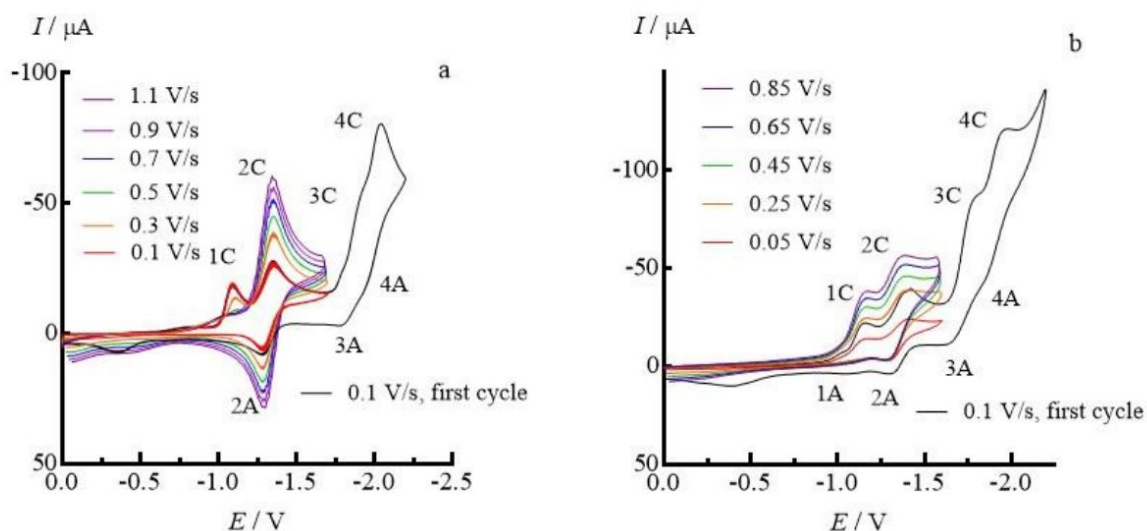


Рисунок п 6 ЦВА 4,4'-динитродифениламина: (а) в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.7$ В при различных скоростях развертки (обозначены цветом) и в диапазоне $0 > E > -2.2$ В, черная кривая первый цикл; (б) в MeCN в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.6$ В при различных скоростях развертки (обозначены цветом) и в диапазоне $0 > E > -2.2$ В (черная линия, первый цикл).

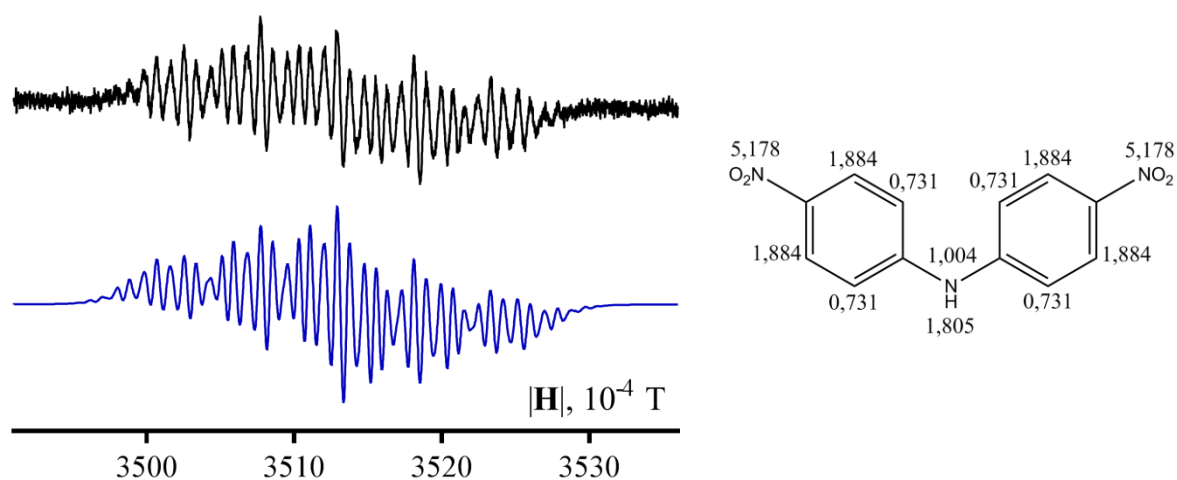


Рисунок п 7 (а) ЭПР спектр соответствующего анион-радикала при стационарном электролизе на потенциале первого пика ЭХВ в MeCN. (Черный спектр-эксперимент, синий спектр-симуляция); (б) константы изотропного сверхтонкого взаимодействия ядер ^1H , ^{14}N в радикал анионе.

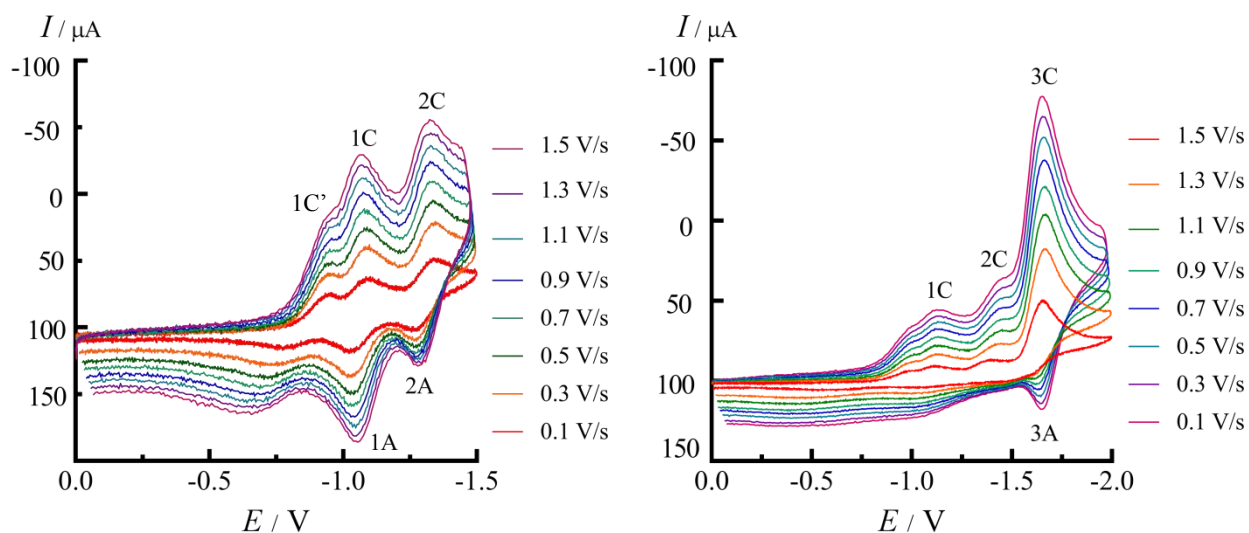


Рисунок п 8 ЦВА **1a** в MeCN при различных скоростях развертки (обозначены цветом) **(a)** в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.5$ В, **(b)** в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2$ В.

Комментарий к рисунку п 8 а. Пик 1C 'может быть связан с образованием AP **1a** из некоторой формы **1a** (например, соединения **1a**, адсорбированного на поверхности рабочего электрода), потому что спектр ЭПР AP **1a** становится наблюдаемым, если потенциал электролиза равен потенциалу пика 1C', т.е. менее отрицателен, чем потенциал обратимого пика 1C. Спектр ЭПР AP **1a** имеет высокую интенсивность (рис. 3.3b, основной текст), когда потенциал электролиза равен E^{1C} .

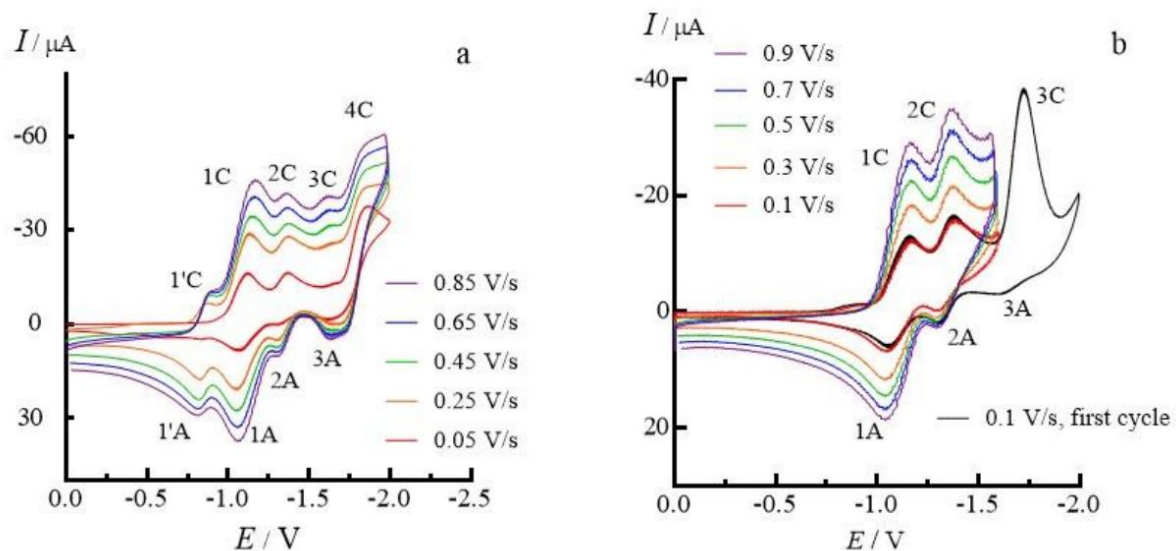


Рисунок п 9 ЦВА **1b** при различных скоростях развертки (обозначены цветом): **(a)** в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2$ В, **(b)** в MeCN диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2$ В (черным цветом), в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.7$ В.

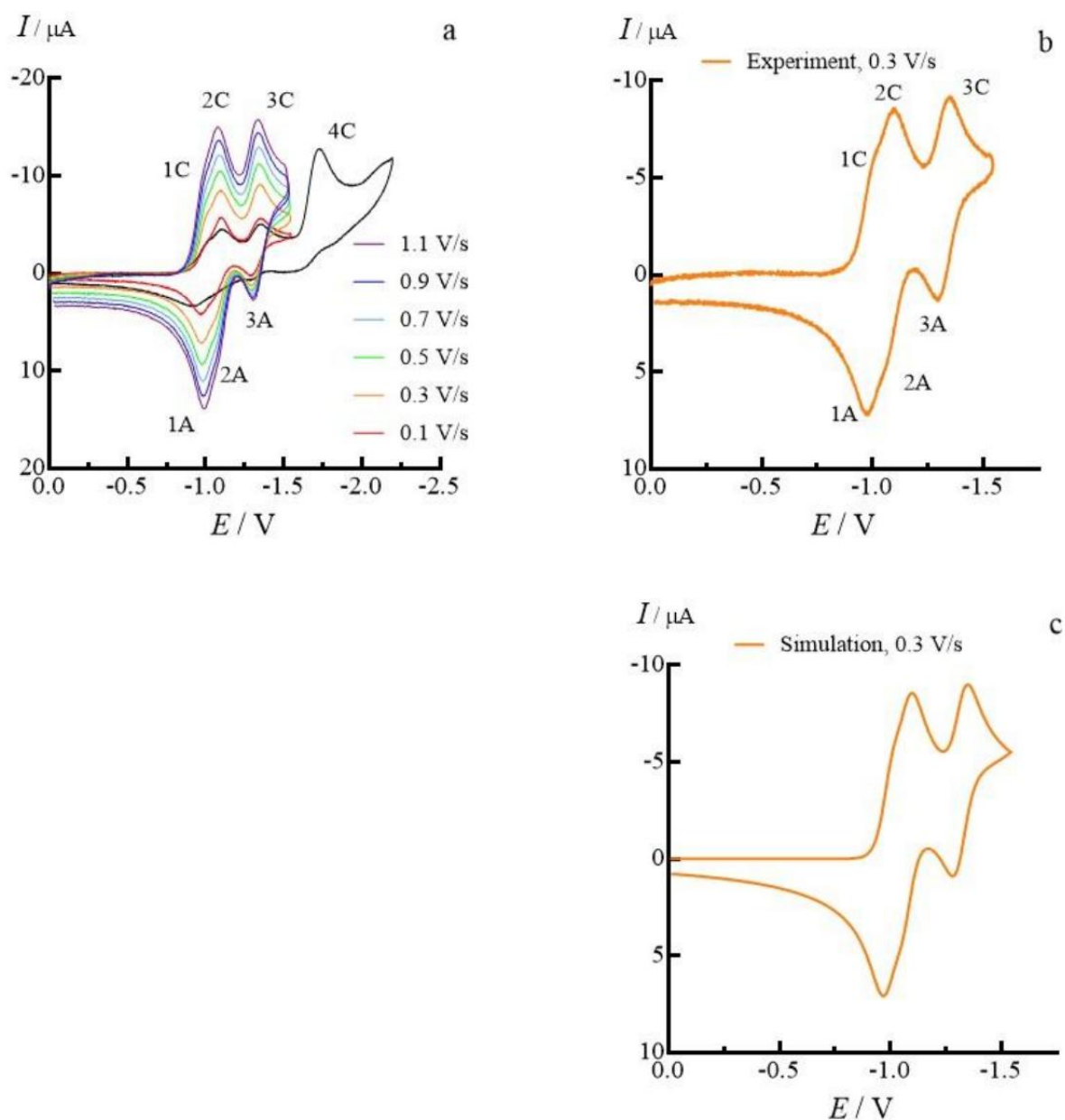


Рисунок п 10 ЦВА 1с в MeCN: (а) в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.2 \text{ V}$ при скорости развертки потенциала 0.1 V/s (черная кривая) и в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.5 \text{ V}$ с различными скоростями развертки потенциала (обозначены цветом); (б) в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.5 \text{ V}$ при скорости развертки потенциала 0.3 V/s ; (в) смоделированная ВА кривая при скорости развертки потенциала 0.3 V/s с параметрами, указанными в таблице п 1.

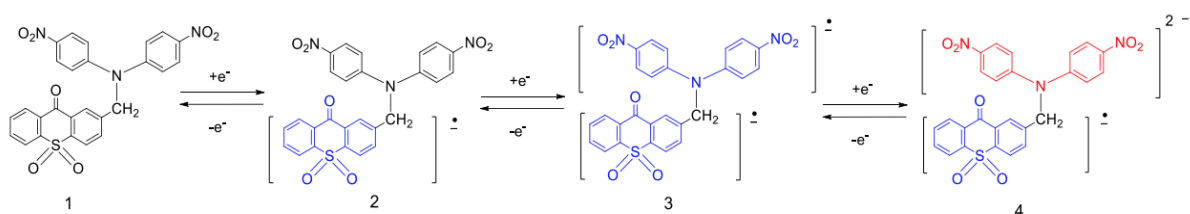


Схема п 1 Для моделирования использован механизм ЭХВ **1c** в MeCN в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.5$ В. Синий цветом обозначены фрагменты анион-радикала, красный цвет - дианионный фрагмент (цифрами обозначены частицы, показанные в таблице п 1).

Таблица п 1. Параметры^a моделирования ВА характеристик для электрохимического восстановления **1c** в MeCN.

С, ммоль	$D \cdot 10^5 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$				S^b	$E_{1/2}^S, \text{ В}$	$k_s^{(S)e}, \text{ см с}^{-1}$
1	1	2	3	4			
0.21	0.68	0.52	0.52	0.52	1	-0.982	0.1
					2	-1.082	0.1
					3	-1.322	0.1

[a] Экспериментальные и фиксированные значения выделены жирным курсивом, остальные значения оптимизировались.

[b] S - Номер электрохимической (одноэлектронный перенос) стадии (Схема п 1).

[d] Потенциалы полуволны для одноэлектронной ступени с номером S.

[e] Гетерогенная константа переноса электрона. Коэффициенты переноса электронов (α) были приняты равными 0.5 для всех электрохимических стадий.

Примечания к механизму ЭХВ **1c** в MeCN:

Пример смоделированной ВА кривой в диапазоне развертки потенциала $0.0 > E > -1.5$ В (рис. п 10 b) подтвердил три одноэлектронных обратимых стадии ЭХВ ($k_s^{(S)} = 0.1 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ для всех стадий). Два последовательных обратимых процесса одноэлектронного переноса проявляются как два перекрывающихся одноэлектронных пика во время ЭХВ **1c** в MeCN, и обратимый перенос третьего электрона приводит к пику 3С. Отметим также, что форма ВА кривой предположительно зависит от коэффициента диффузии (D) нейтрального соединения **1c** (частица **1**. табл. 3.1). Изменение D для частиц **3, 4** не оказывает заметного влияния на форму ВА кривой. В связи с этим коэффициенты диффузии для частиц **3, 4** были приняты такими же, как для частицы **2**.

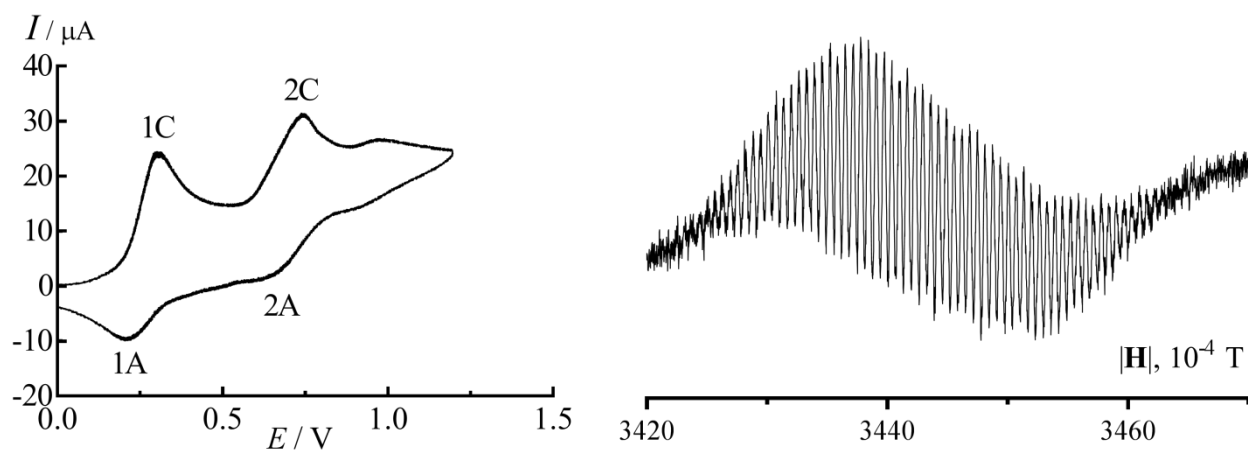


Рисунок п 11. (а) ЦВА соединения **2b** в MeCN в диапазоне развертки потенциала $1.2 > E > 0$ В, (б) Спектр ЭПР АР **2b** полученный при стационарном электролизе на потенциале первого пика электрохимического окисления.

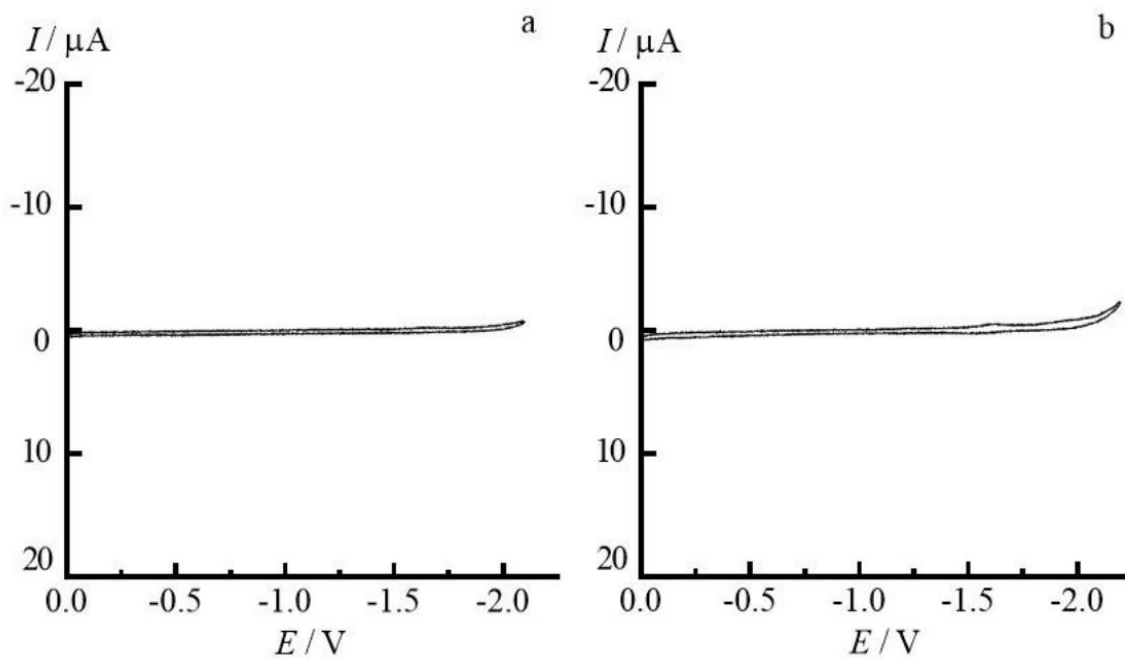


Рисунок п 12 ЦВА в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0.0 > E > -2.2$ В: (а) 2с, (б) 2d

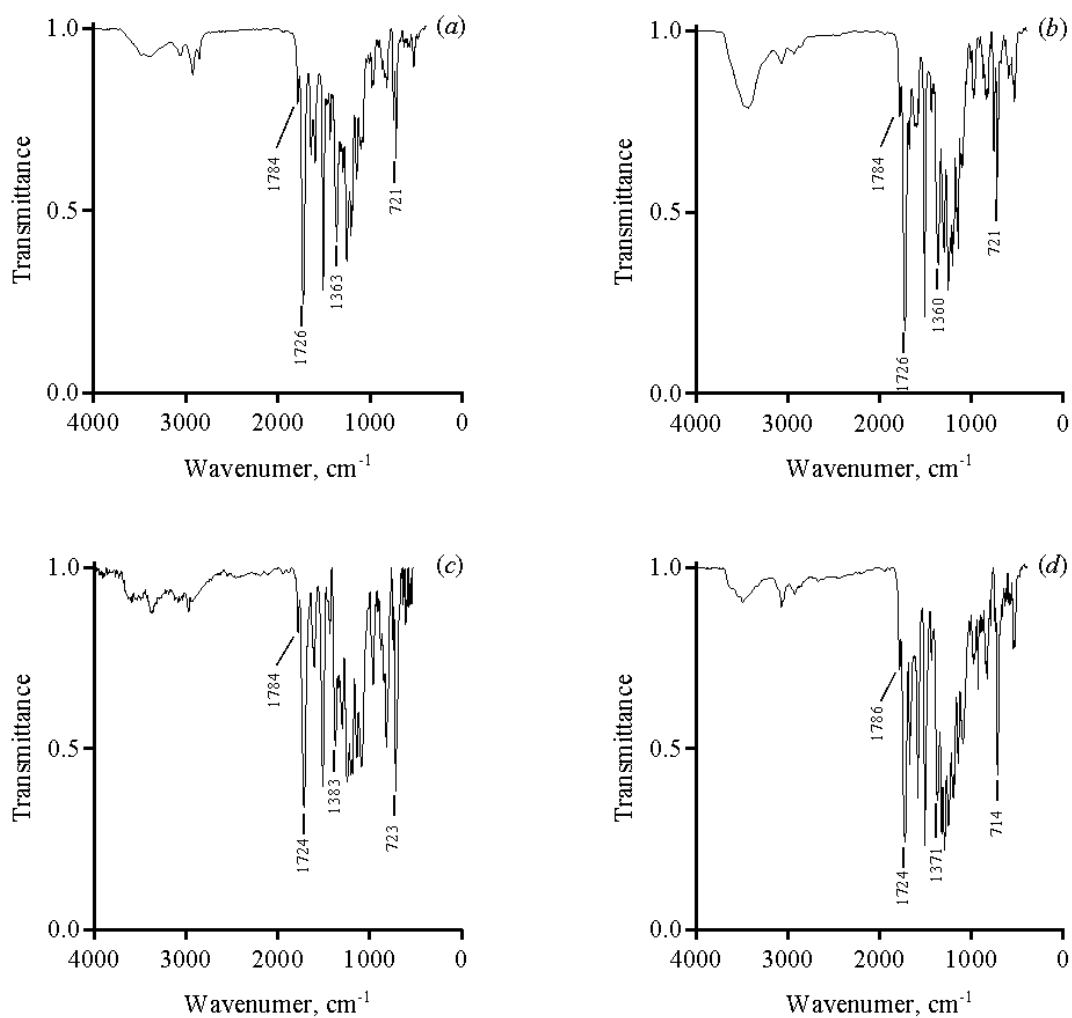


Рисунок п 13. ИК спектры **PI 1-4:**(a) **PI 1.** (b) **PI 2.** (c) **PI 3,** (d) **PI 4.** ИК-спектры показывают характерные частоты асимметричных и симметричных валентных колебаний групп $C=O$ при 1784 ± 2 , 1724 ± 2 cm^{-1} соответственно, частоты валентных колебаний $C-N$ при 1364 ± 7 cm^{-1} и деформационные колебания $C=O$ групп при 721 ± 7 cm^{-1} .

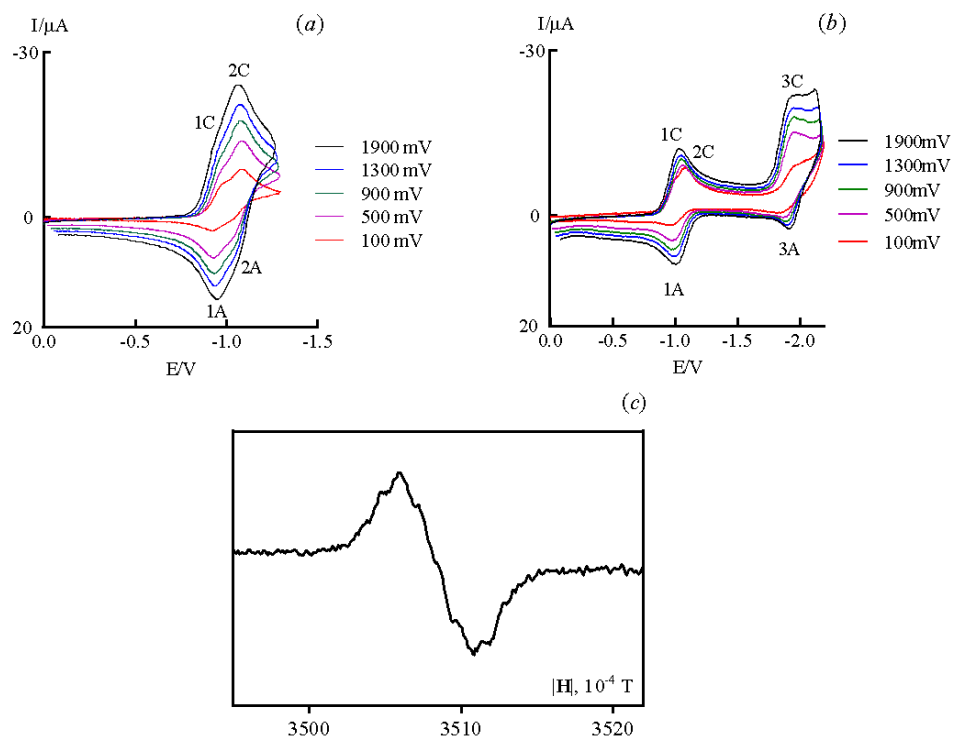


Рисунок п 14. (а) Циклические вольтамперограммы 6-FDA в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0.0 > E > -1.3$ В, (б) в диапазоне развертки потенциала $0.0 > E > -2.1$ В при различных скоростях развертки потенциала (обозначены цветом), (с) Спектр ЭПР анион-радикала 6-FDA, полученного при стационарном электролизе на потенциале второго пика -1.3 В в ДМФ.

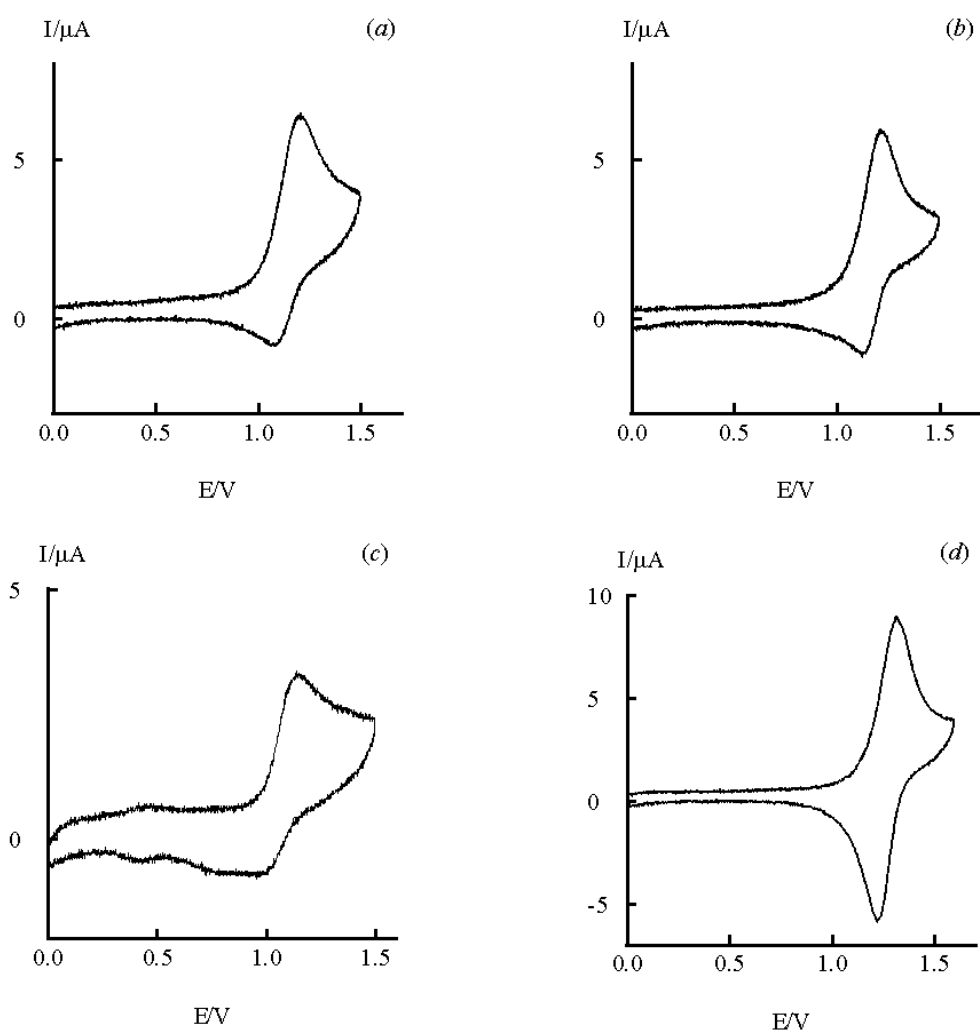


Рисунок n 15. ВА кривые **PI 1-4**: (a) **PI 1**. (b) **PI 2**. (c) **PI 3**, (d) **PI 4** полученные в MeCN в режиме ЭХО.

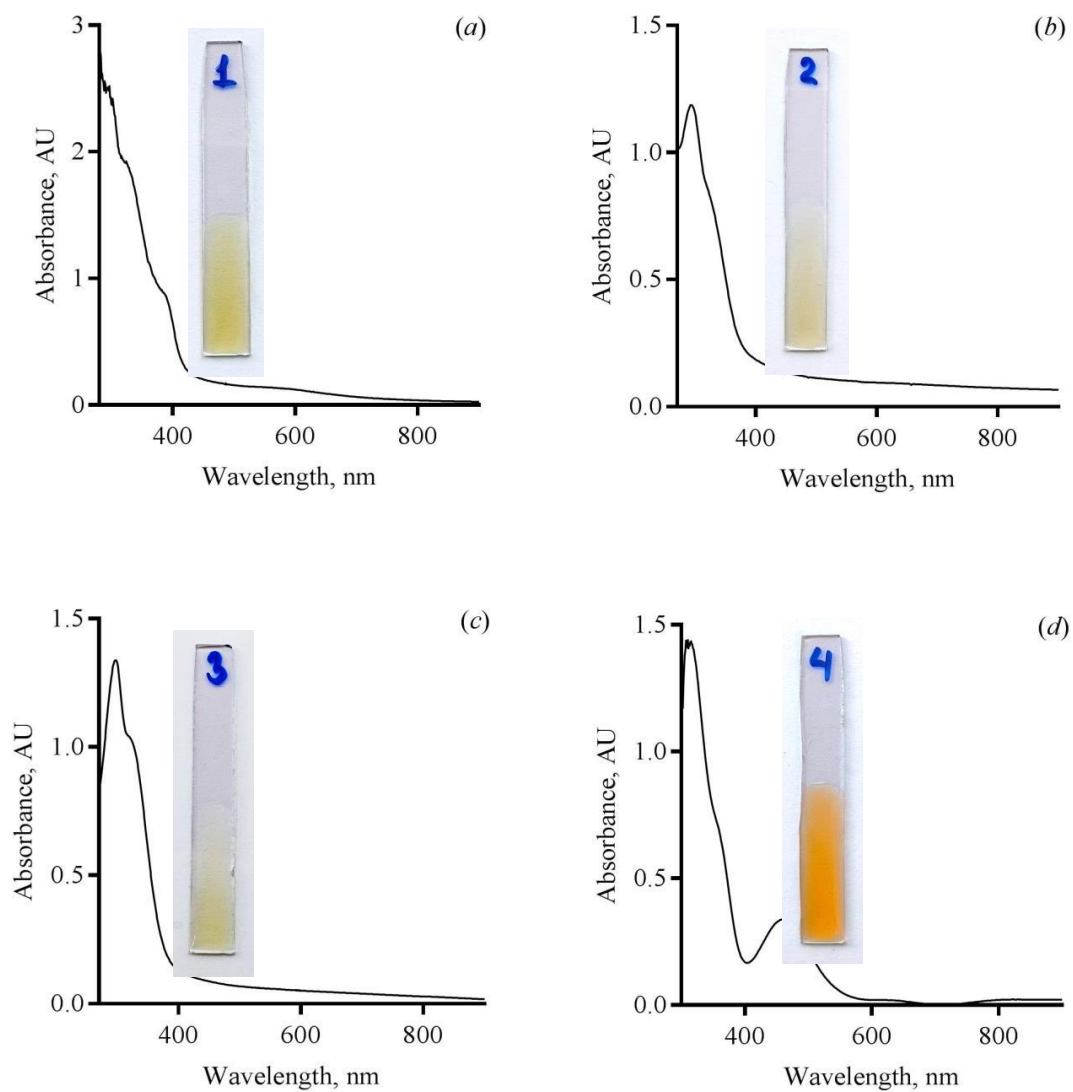


Рисунок n 16. UV-Vis-NIR спектры пленок **PI 1-4**: (a) **PI 1**. (b) **PI 2**. (c) **PI 3**, (d) **PI 4** вместе с фотографиями ИТО-электродов на поверхность которых нанесены пленки.

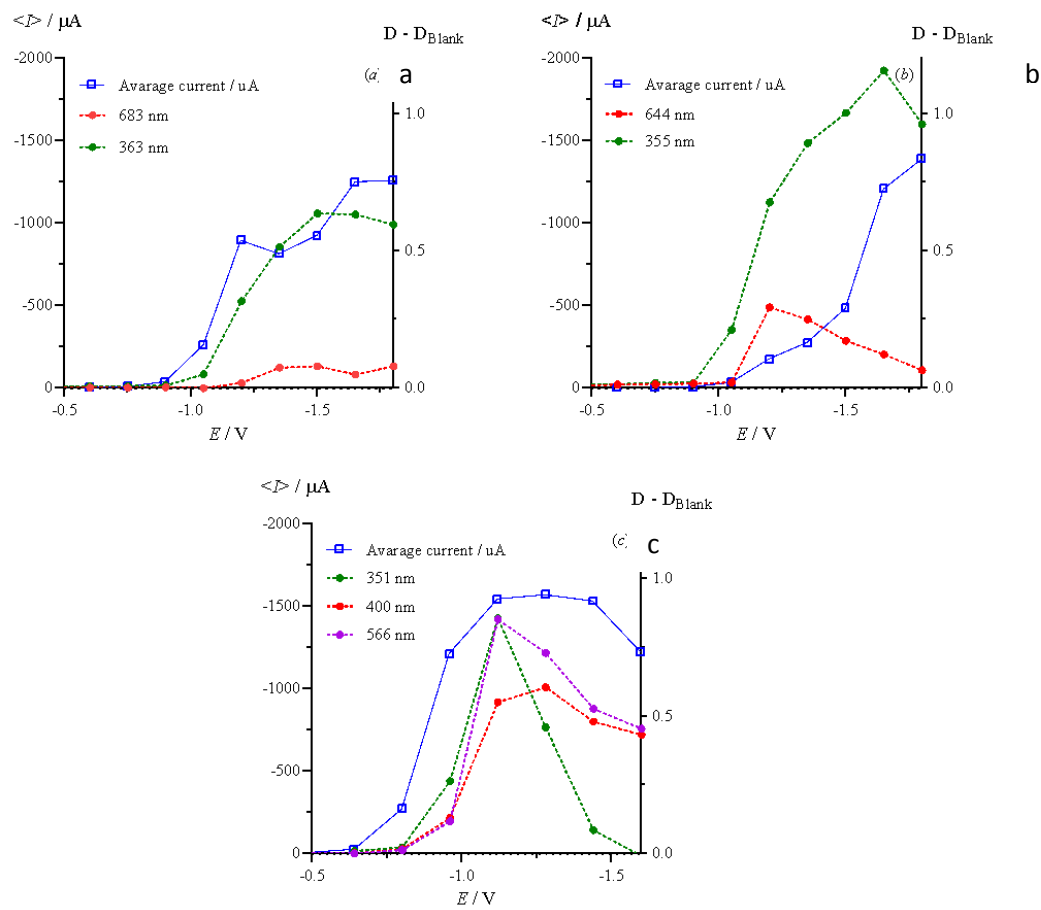


Рисунок п 17 Зависимости тока, усредненного по шагу задержки потенциала (10 с) (левая ось) и выбранных полос поглощения (обозначены цветом, правая ось), от приложенного потенциала: (a) **PI 1**, (b) **PI 2**, (c) **PI 4**.

Среднее значение тока было получено путем усреднения спада тока за временной интервал потенциальной ступеньки (t_{step}) с использованием следующего уравнения:

$$\langle I \rangle = \frac{1}{t_{step}} \int I dt$$

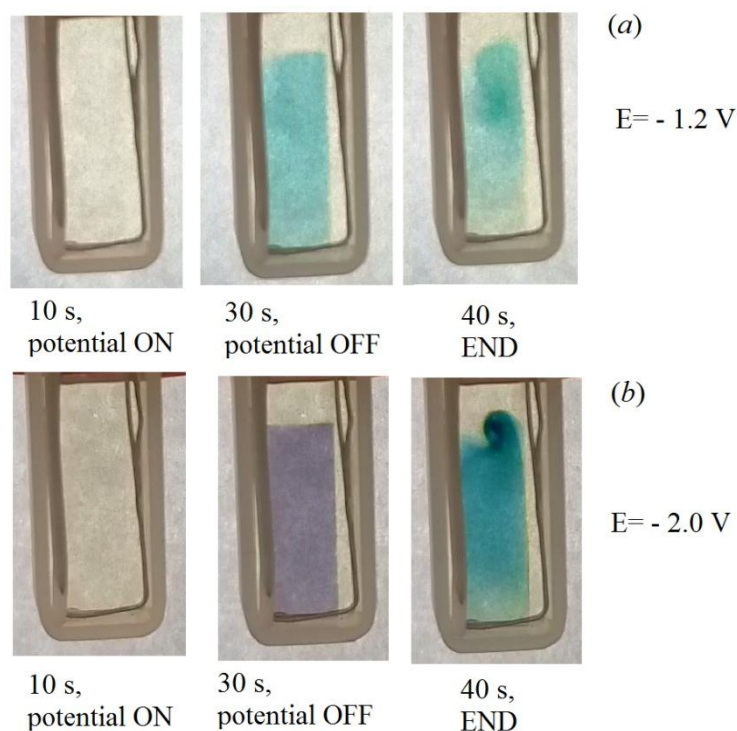


Рисунок п 18 Изображения рабочего электрода ИТО при измерениях методом с использованием ОПЭ соединения 2: (а) $E = -1.2 \text{ V}$, одноэлектронный процесс: $t = 10 \text{ s}$ (потенциал включен), 30 s (потенциал выключен), 40 s (конец наблюдения); (б) $E = -2.0 \text{ V}$, двухэлектронный процесс: $t = 10 \text{ s}$ (потенциал включен), 30 s (потенциал выключен), 40 s (конец наблюдения)

На **рисунке п 18** показаны изображения рабочего ИТО-электрода в разные периоды времени при измерениях ОТЕ (рис. 5.5 б, с, основной текст). Изображения через 40 s (конец наблюдения) показывают нарушение хроноамперометрических условий и, как следствие, появление вихревых течений. Изображение (б) через 40 s показывает изменение цвета из-за окисления ДА 2 с образованием АР 2 (сравните изображения (а) и (б); см. рис. 5.5 с, основной текст).

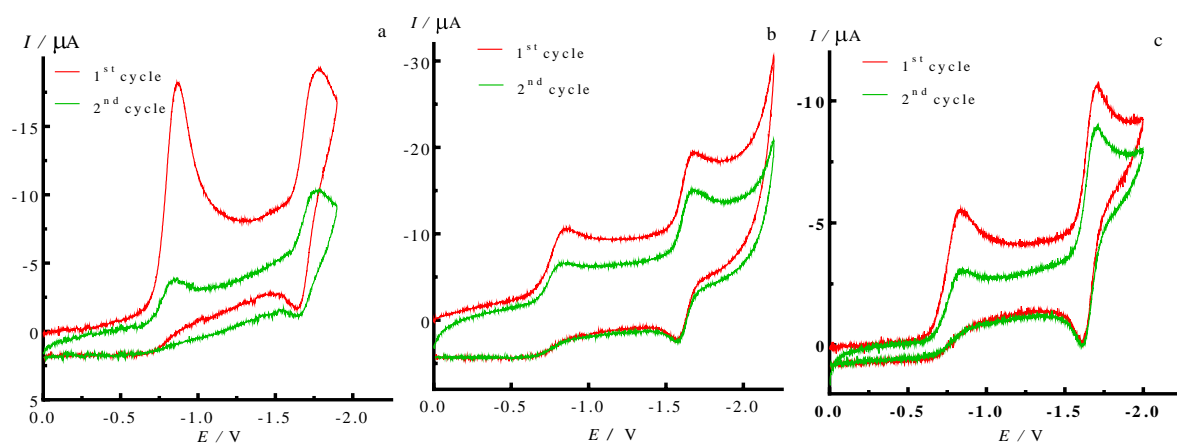


Рисунок п 19 (a) ВА соединения **5** в MeCN; (b, c) ВА соединений **4, 5** в ДМФ (без продувки Ar между циклами, $\nu = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$).

Таблица п 2 Параметры^a симуляции ВА кривых для ЭХВ соединения **1** в MeCN.

C, mM		$D \times 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$						S^c	$-E_{1/2}^{S^d}, \text{ V}$	$k_s^{(S)^e}, \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_f^{(S)}, (\text{мМ} \cdot \text{с})^{-1}$	$k_b^{(S)}, (\text{мМ} \cdot \text{с})^{-1}$
1	H_2O^b	1	1•	3	$\text{PHE} \cdot$	$\cdot\text{OH}$	H_2O					
1.50	2.50	0.68	0.52	1.3	1.1	3.5	3.0^f	1	0.753	$1.8 \cdot 10^{-3}$	-	
								2	-		10.59	0.261
								3	-		100	0.0
								4	1.687	0.1		

[a] Экспериментальные и фиксированные значения выделены **жирным курсивом**, остальные значения оптимизированы.

[b] Остаточная концентрация H_2O в MeCN была определена с помощью титрования по Фишеру.

[c] S - количество электрохимических (одноэлектронный перенос) или неэлектрохимических стадий (схема п 2).

[d] Потенциалы полуволн для одноэлектронной ступени с номером S .

[e] Неоднородная константа переноса электрона. Коэффициенты переноса электронов (α) были приняты равными 0.5 для $S = 4$, а оптимизированная α для $S = 1$ оказалась равной 0.36.

[f] Коэффициент диффузии H_2O в MeCN при низком содержании H_2O взят из []



Схема п 2 Полная схема механизма электрохимического восстановления соединения **4** в MeCN, принятая для моделирования ВА кривых (**PHE** - фенилгептиловый эфир).

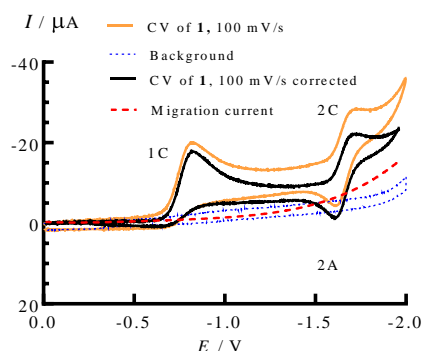


Рисунок п 20 ВА кривая соединения **4** ($\nu=0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, желтая линия), ее поправка на фоновый ток (черная линия) и эмпирическая оценка миграционного тока (красная пунктирная линия) в результате образования заряженной формы деполаризатора **4**.

Примечание: Было установлено, что миграционный ток описывается следующей эмпирической функцией:

$$I_{\text{mig}} = -(3.557 \cdot 10^{-7} - 2.08 \cdot 10^{-6}(E) + 0.000007.723 \cdot 10^{-6}(E)^2 + 7.844 \cdot 10^{-6}(E)^3 + 3.29 \cdot 10^{-7}(E)^4) \text{ (A)},$$

который был добавлен к смоделированным ВА кривым.

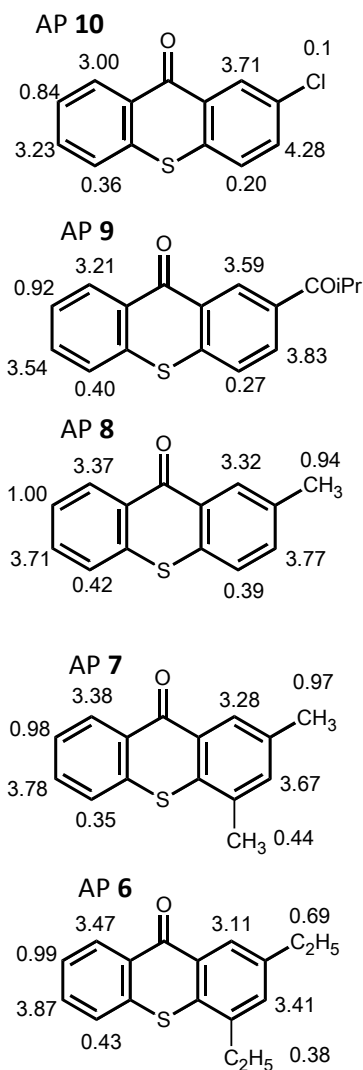


Рисунок п 21 Экспериментальные константы сверхтонкого взаимодействия (G) анион-радикалов **6-10** в MeCN..

Таблица п 3 Пиковые потенциалы^a электрохимического восстановления (B) соединений **4-5** в ДМФ.

Соединение		4	5
E_p^{iC}	$i = 1$	-0.86 ^b	-0.83 ^b
	$i = 2$	-1.69	-1.70
E_p^{iA}	$i = 1$	-	-
	$i = 2$	-1.57	-1.62
$E_{1/2}^c$		-1.63 ^c	-1.66 ^c

[a] Отн. НКЭ на Pt рабочем электроде, при скорости развертки потенциала $v=0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. [b] Необратимый пик. [c] рассчитано как $(E_p^{iC} + E_p^{iA})/2$ для обратимых пиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulszewicz-Bajer I., Rózsalska I., Kuryłek M. Synthesis and spectroscopic properties of aniline tetramers. Comparative studies // *New J. Chem. Royal Society of Chemistry*, 2004. Vol. 28, № 6. P. 669–675.
2. Hu Y.C. et al. Novel triphenylamine-containing ambipolar polyimides with pendant anthraquinone moiety for polymeric memory device, electrochromic and gas separation applications // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, № 38. P. 20394–20402.
3. Loskutov V.A., Shelkovnikov V. V. Synthesis of 2-ammonio(phosphonio)methyl-9-oxo-10-(4-heptyloxyphenyl)thioxanthenium bis[hexafluorophosphates(V)] // *Russ. J. Org. Chem.* 2006. Vol. 42, № 7. P. 1097–1100.
4. Loskutov V.A., Shelkovnikov V.B. Synthesis of hexafluorophosphates of 9-oxo-10-(4-heptoxyphenyl)thioxanthenium // *Russ. J. Org. Chem.* 2006. Vol. 42, № 2. P. 298–301.