

ОДИНЦОВ ДАНИЛА СЕРГЕЕВИЧ

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской Академии Наук.

Научный руководитель **Шундрин Леонид Анатольевич**, доктор химических наук

Официальные оппоненты **Короткова Елена Ивановна**, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор;

Официальные оппоненты **Уваров Николай Фавстович**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

Защита диссертации состоится «20» апреля 2022г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии Наук (ИНХ СО РАН) по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Лаврентьева, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на сайте организации по адресу: <http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>.

Автореферат разослан «01» марта 2022

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В связи с развитием информационных технологий, актуальной задачей последних лет является создание хранилищ данных большого объема, а также создание универсальной памяти. Одним из наиболее перспективных кандидатов для создания энергонезависимой памяти нового поколения является резистивная память, работа которой может быть основана на переходе диэлектрической плёнки из высокоомного состояния в низкоомное при протекании импульса тока. 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 (OFF–состояние) или низким сопротивлением слоя (ON–состояние). Переход в то или другое состояние не должен приводить к химической деструкции диэлектрика, например, полимерной плёнки.

Разработка резистивно-переключаемых запоминающих устройств на основе органических полимеров, например полиимидов (ПИ), рассматривается как перспективное направление благодаря свойствам ПИ: высокой механической устойчивости и гибкости ПИ плёнок, их совместимости с полупроводниковыми платформами, высокой термостабильности, достаточно легким производством трёхмерных массивов на их основе, а также относительной легкости вариации электронных свойств ПИ путем изменения структуры основной цепи полимера и/или введения пendantsных (боковых) групп различной природы. Введение пendantsных групп в структуру ПИ позволяет целенаправленно достигать требуемых значений энергии ВЗМО, НВМО, оптимальной величины запрещенной зоны (E_g), высокого соотношения токов ON/OFF переключений (окна памяти), низкого вольтажа ON/OFF переключений. Пendantsные 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 пendantsные группы обладали низкими потенциалами электрохимического восстановления/электрохимического окисления (ЭХВ/ЭХО), обратимостью по отношению к переносу электрона, поскольку в этом случае увеличивается вероятность

обратимого переключения устройства, т.е. его FLASH-поведения. Важной задачей является установление взаимосвязи между химической структурой пendantsных групп и молекулярным механизмом ON/OFF переключений.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время в периодической литературе имеется множество научных публикаций, посвященных синтезу и изучению электроноакцепторной/донорной способности гетероциклических соединений, которые благодаря своим электрохимическим свойствам могут являться эффективными пendantsными группами при синтезе электрохимически активных полимеров с целью целенаправленного изменения их электрофизических свойств. Большинство работ направлено на исследование электрохимических и электрохромных свойств полимеров, модифицированных электрохимически активными пendantsными группами, а также созданию на основе этих полимеров резистивных запоминающих устройств и тестированию их работоспособности, включающей определение типа памяти (DRAM, SRAM, WORM, Flash). Большое число работ посвящено изучению молекулярных механизмов памяти. Однако работ, в которых исследуется природа частиц образующихся в процессе электрохимических экспериментов в растворе и полимерном слое – ограниченное количество.

Исследование возможности использования производных тиоксантена в качестве пendantsных групп электроактивных полимеров ранее не проводилось вовсе. Вместе с тем, описанные в литературе электрохимические свойства производных тиоксантена допускают перспективу их использования в качестве модификаторов полимеров для резистивных ЗУ, переключающихся при низком напряжении. Понимание природы частиц образующихся в полимерном слое, в процессе работы ЗУ, может помочь в предсказании свойств материалов в дальнейшем, что позволит вести более целенаправленный поиск новых материалов для органической электроники.

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

Научная новизна

– показано, что 2-[[бис(4-(нитро/амино)фенил)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-оны, их S-оксид (для нитросоединений) 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 ацетонитриле (MeCN) и диметилформамиде (DMF) получен и охарактеризован методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в сочетании с квантовохимическими DFT (PCM) расчетами полный ряд долгоживущих AP вышеперечисленных соединений;

– синтезирован ряд новых электрохимически активных ПИ с пendantsными 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 пendantsной группы на основе 9*H*-тиоксантен-9-он S,S-диоксида при восстановлении соответствующего ПИ переносом электрона с дианиона пendantsной группы на акцепторный фрагмент основной цепи полиимида. Для доказательства:

– впервые спектроскопическими методами с применением оптически прозрачного электрода (ОПЭ) и 3D UV-Vis-NIR спектроскопии изучено электрохромное поведение и механизмы ЭХВ 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она и его S,S-диоксида – прекурсоров пendantsных групп. Для описания кинетических профилей соответствующих спектроскопических поверхностей предложены эмпирические кинетические модели E- и EEC-процессов, основанные на анализе полного заряда, прошедшего через спектроскопическую ячейку за время электролиза с циклической разверткой потенциала. Спектроскопическим методом с применением ОПЭ впервые определены коэффициенты экстинкции соответствующих AP, и в сочетании с данными кинетического анализа спектроскопических поверхностей показано, что скорость окисления дианиона сульфонового производного намного больше скорости диспропорционирования соответствующего AP;

– Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) впервые исследовано ЭХВ ряда солей гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диметил (диэтил) тиоксантения, катионы которых могут быть прекурсорами пendantsных групп,

обладающих положительным зарядом. Показано, что первая стадия ЭХВ катионов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диметил(диэтил)тиоксантения представляет собой одноэлектронный процесс, необратимость которого вызвана быстрым разрывом связи C-S с образованием соответствующих 9*H*-тиоксантен-9-онов, которые затем обратимо и одноэлектронно восстанавливаются на второй стадии ЭХВ при более отрицательных потенциалах.

Теоретическая и практическая значимость. Основные результаты работы имеют прямую практическую значимость, которая заключается в возможности применения новых синтезированных полиимидов с пendantsными группами на основе соединений 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда в качестве диэлектрических слоёв 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 плёнкообразованию. В ходе работы были изготовлены модельные двумерные массивы ячеек резистивной памяти, которые показали способность к униполярному OFF→ON переключению с низким вольтажом. Полученные вольтамперные характеристики модельных ЗУ обладают достаточно низким шумом.

Разработанные и изготовленные в процессе исследования ПИ материалы могут заинтересовать производителей ЗУ и представителей электронной индустрии.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения работы применялся общий методологический подход к молекулярному дизайну и синтезу новых электроактивных ПИ, включающий все этапы исследований: выбор структур пendantsных групп и донорных блоков, исследования их электрохимических и термических свойств, синтез соответствующих электроактивных ПИ, изучение их термических, молекулярно-массовых, оптических и электрохромных свойств, а также изготовление, изучение вольт-амперных характеристик и определение типа памяти модельных ЗУ на основе новых ПИ.

В работе использовались современные методы синтеза ПИ и физико-химических исследований: ЯМР, ИК, газожидкостная хроматография и масс-спектрометрия (ГЖХ-МС), тонкослойная хроматография, ЦВА в растворе, тонкослойная ЦВА, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия, ЭПР-спектроскопия, спектроэлектрохимия 3D UV-Vis-NIR и спектроэлектрохимический метод с применением ОПЭ.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований термической устойчивости тиоксантеновых групп в составе 2-{{бис(4-(амино/нитро)фенил)аминометил}-9*H*-тиоксантен-9-онов и соответствующих оксидов и диоксидов, а также результаты их ЭХВ в MeCN и ДМФ.

2. Синтез и исследования электрохимических, термических, молекулярно-массовых и электрохромных свойств полиимидов, содержащих в своей структуре пendants группы на основе 9*H*-тиоксантен-9-онов. Факт отсутствия оптического спектра дианионного состояния пendants группы на основе 9*H*-тиоксантен-9-она S,S-диоксида при ЭХВ соответствующего ПИ при высоких потенциалах, несмотря на наличие последовательного 2^x электронного ЭХВ 2-{{бис(4-(амино)фенил)аминометил}-9*H*-тиоксантен-9-он S,S-диоксида.

3. Результаты 3D UV-Vis-NIR спектроскопических исследований, в том числе с применением ОПЭ, 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она и его S,S-диоксида – прекурсоров пendants групп ПИ, эмпирические модели описания кинетических профилей соответствующих спектроскопических поверхностей на основе анализа полного заряда, прошедшего за время нестационарного макроэлектролиза с циклической разверткой потенциала и с учетом кинетики E- и EEC-процессов. Оценка констант скоростей неэлектрохимических реакций и объяснение отсутствия полос оптического поглощения дианионного состояния 9*H*-тиоксантен-9-он S,S-диоксидной пendants группы при восстановительном электрохромизме плёнки соответствующего ПИ быстрым переносом электрона с дианиона пendants группы на основную цепь полимера.

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

5. Вольтамперные характеристики модельных устройств памяти на основе новых ПИ, содержащих в своем составе пendants группы 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда, продемонстрировавшие WORM (Write Once Read Many times) поведение памяти.

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 диссертации, 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 спектроэлектрохимическим методом с применением ОПЭ, разработана и успешно апробирована специальная насадка для нанесения тонких слоёв 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 диссертации были представлены на конкурсе 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.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в профильных рецензируемых международных журналах, входящих в список ВАК, а также 4 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях. Все опубликованные статьи проиндексированы в международной базе данных Web of Science.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов подтверждается согласованностью данных, полученных разными физико-химическими методами. Публикации в рецензируемых международных журналах подтверждают значимость основных результатов работы.

Объем Работы. Диссертационная работа включает в себя 6 глав, содержит выводы, список литературы в 123 наименования, включая 2 работы автора, 1 приложение, состоит из 138 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 научному руководителю д.х.н. Леониду Анатольевичу Шундрину и к.х.н., Инне Казимировне Шундриной за предоставленную интересную тему работы, за всеобъемлющую помощь при подготовке диссертации и создании условий для самостоятельного научного творчества, группе оптической спектроскопии (ГОС) в частности, к.х.н. Е.В. Карповой и Н.И. Сагалаевой за квалифицированные консультации, оказанные при освоении работы на приборной базе ГОС, к.х.н. И.Г. Иртеговой 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 и к.х.н. И.В. Олейник за синтез и любезное предоставление ряда соединений для выполнения работы, сотрудникам ИФП СО РАН д.ф.-м.н. В.А. Гриценко к.х.н., В.А. Кручинину (1958-2021), вед. инженеру А.А. Гисматулину за ценные консультации в области физики полупроводников, а также любезно предоставленные материалы, приборы и помощь в проведении исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложена актуальность темы исследования, кратко описана степень её проработанности, сформулированы цели и задачи, поставленные и решенные в данной работе, её научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором описана история и современное положение дел в области разработки ЗУ, обсуждается место полимерных материалов при создании электронных ЗУ, описываются свойства устройств памяти, а также зависимость этих свойств от природы фрагментов полимерной цепи, обсуждаются механизмы памяти полимерных ЗУ и преимущества ПИ для создания резистивных ЗУ. Дано обоснование идеи использования соединений 9H-тиоксантен-9-онового ряда в качестве пendants групп для последующего синтеза электроактивных полиимидов.

Во второй главе охарактеризованы объекты исследования, описан синтез ПИ с пendants группами на основе структуры 9H-тиоксантен-9-она. Приведены экспериментальные методики, применённые в работе: ТГ, гелепроницающая хроматография, электрохимические эксперименты (ЦВА в растворе и тонком слое), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), совмещённый со стационарным электролизом, оптические и электрохромные исследования. Описан процесс создания модельных ЗУ на основе синтезированных ПИ и методики исследования свойств этих ЗУ.

Третья глава посвящена исследованию электрохимических и термогравиметрических свойств соединений - предшественников для синтеза электроактивных ПИ: 2-{бис(4-нитрофенил/аминофенил)аминометил}-9H-тиоксантен-9-она и их S- оксидных производных (рис. 1).

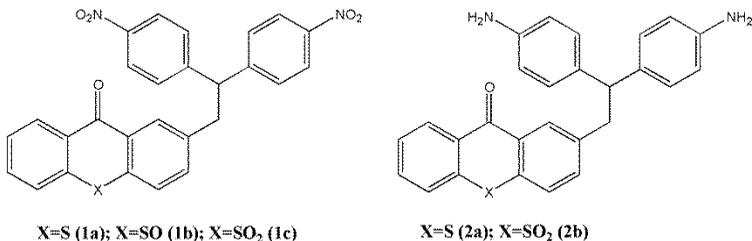


Рисунок 1. Структуры соединений **1a-c**, **2a,b**

Первые три стадии ЭХВ динитросоединений **1a, c** в ДМФ и MeCN представляют собой последовательные обратимые процессы одноэлектронного переноса (рис. 2 а, б). Их потенциалы пиков восстановления определяются соотношением электрооакцепторной способности динитродифениламинового и 9H-тиоксантен-9-оновых (Th(O)S, Th(O)SO, Th(O)SO₂) фрагментов, ЭХВ которых приводит к образованию анион-радикальных частиц двухфрагментного типа с соответствующей локализацией неспаренного электрона, обусловленной последовательным независимым восстановлением фрагментов в силу наличия метиленовой линкерной группы, препятствующей их π-сопряжению (рис. 1). Независимое поведение фрагментов было подтверждено с помощью метода ЭПР и квантовохимических расчетов.

ЭХВ соединений **2a, 2b** представляет собой обратимые процессы переноса электронов E- и EEC-типов, соответственно (рис. 2 с, d). Методом ЭПР, совмещенным со стационарным электролизом показано, что AP соединений **2a, b** являются долгоживущими и характеризуются локализацией неспаренного электрона на 9H-тиоксантен-9-оновых фрагментах.

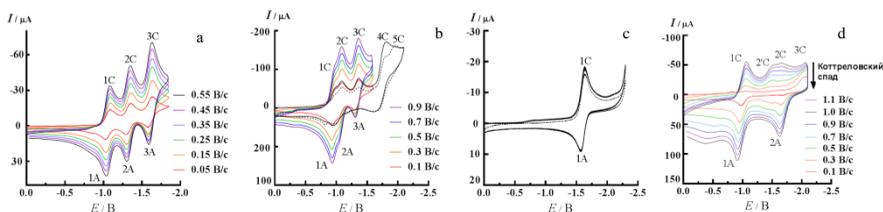


Рисунок 2. ЦВА **1a** в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.9$ В (а), ЦВА **1c** в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.4$ В ($v=0.1$ В/с) и $0 > E > -1.6$ В при различных скоростях сканирования (цветные линии) (б). ЦВА соединения **2a** в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.4$ В ($v=0.1$ В/с) (с), ЦВА соединения **2b** в ДМФ с задержкой 10 секунд на потенциале пика E_p^{3C} (д). Величины потенциалов приведены относительно водного насыщенного каломельного электрода.

Термогравиметрический анализ показал высокую термическую стабильность соединений **1a-c** вплоть до 270°C как в инертной атмосфере (He), так и в окислительной атмосфере (He:O₂/80:20). Соединения **2a, b** ожидаемо проявили меньшую термическую стабильность, так как содержат в своем составе аминогруппы (рис. 3).

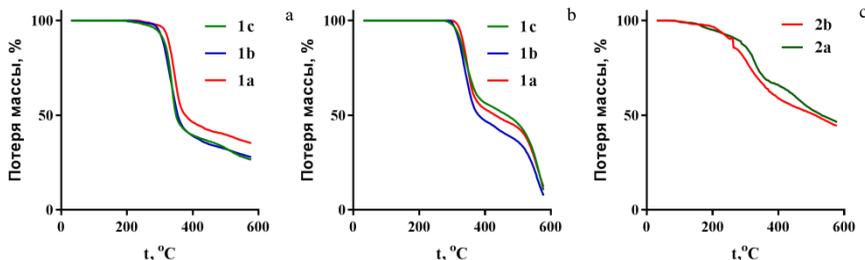


Рисунок 3. Кривые ТГ анализа соединений **1a, 1b, 1c**: (а) инертная атмосфера He, окислительная атмосфера O₂ (b); ТГ кривые соединений **2a,b** в инертной атмосфере He (с).

Соединения **2a, b** являются мономерами для последующего синтеза соответствующих ПИ с электроактивными пendantsными группами тиоксантен-9-онового ряда. Эти группы обладают низкими потенциалами восстановления, способностью к обратимому переносу электрона и высокой термической стабильностью.

Четвертая глава посвящена синтезу и исследованию свойств электроактивных амбиполярных ПИ. Синтез ПИ с боковыми группами Th(O)S (**PI 1**) и Th(O)SO₂ (**PI 2**) проводили двухстадийным методом, включающим получение соответствующих полиамидокислот с последующей химической имидзацией (схема 1).

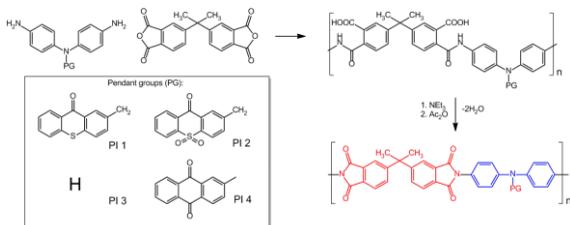


Схема 1. Синтез полиимидов.

Красным цветом показаны электроакцепторные фрагменты ПИ, включая пendantsные группы, синим цветом обозначен электродонорный фрагмент.

Полиимид на основе диаминодифениламина с такой же структурой цепи, но без пendantsных групп (**PI 3**) и ПИ с пendantsной группой антрахинонового типа (**PI 4**, ранее описанный в работе [1]) были синтезированы и использованы в качестве стандартов для сравнения электрохимических свойств. Выходы полимеров составили 89-94%.

Синтезированные ПИ показали хорошую термическую стабильность до 400°C без заметной потери массы, что достаточно для создания ЗУ на их основе.

Исследования ЭХВ и ЭХО синтезированных ПИ были выполнены методом тонкослойной ЦВА и продемонстрировали способность новых ПИ к обратимому переносу электронов на боковые группы и полимерную цепь в условиях ЭХВ при низких отрицательных потенциалах (рис. 4). Из данных ЦВА были рассчитаны уровни энергии ВЗМО и НВМО для **PI 1-4** (табл. 1).

ЦВА плёнки **PI 1** в диапазоне восстановительных потенциалов характеризуется двумя обратимыми волнами (пики 1C-1A, 2C-2A) (рис. 4 а), тогда как для плёнки **PI 2** (рис. 4 б) наблюдались три обратимые волны. Пики 2C, 2A на ЦВА-кривых плёнки **PI 1** (рис. 4 а) связаны с обратимым одноэлектронным переносом на пendantsную группу Th(O)S. Соответствующие потенциалы пиков (табл. 1) близки к наблюдаемым пикам на ЦВА **2a** [2]. Волны 1C-1A, 3C-3A на ЦВА-кривых плёнки **PI 2** связаны с последовательным переносом двух электронов на боковую группу Th(O)SO₂, что согласуется с ЕЕС-механизмом ЭХВ соединения **2b** в растворе [2].

На циклических вольтамперограммах плёнок **PI 1, PI 2** наблюдались дополнительные обратимые волны при близких величинах потенциалов (1C-1A для плёнки **PI 1**(E=-1,35 В) и 2C-2A для плёнки **PI 2**(E=-1,32 В), рис. 4 а, б). Поскольку для плёнки **PI 3**, не содержащей в полимерной структуре пendantsных групп, наблюдалась только одна обратимая волна (рис. 4 с), то рассматриваемые волны на ЦВА кривых **PI 1** и **PI 2** можно отнести к переносу двух электронов на электроноакцепторный фрагмент полимерной цепи.

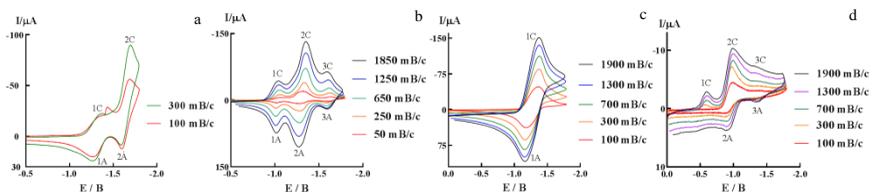


Рисунок 4. Вольтамперные кривые ПИ плёнок в MeCN при различных скоростях развертки потенциала (обозначены цветом): **PI 1** (0<E<-1.8 В) (а), **PI 2** (-0.5<E<-1.8 В) (б), **PI 3** (0<E<-1.8 В) (с), **PI 4** (0<E<-1.8 В) (д).

Таблица 1. Значения потенциалов^a пиков и потенциалов полувольт (В), полученные из тонкослойной ЦВА плёнок **PI 1-4**, и их энергетические уровни НВМО/ВЗМО^b и соответствующие ширины запрещенных зон (E_g).

| ПИ | E_p^{1C} E_p^{1A} | ΔE^1 | $E_{1/2}^1$ | НВМО, эВ | E_p^{2C} E_p^{2A} | ΔE^2 | $E_{1/2}^2$ | E_p^{3C} E_p^{3A} | ΔE^3 | $E_{1/2}^3$ | E_p^{1A} E_p^{1C} | ΔE^1 | $E_{1/2}^1$ | 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 насыщенного каломельного электрода при скорости развертки $v=0.1$ В/с. Значение $E_{1/2}$ вычислялось по формуле; $E_{1/2}^1 = (E_p^{1C} + E_p^{1A})/2$, символы "А" и "С" обозначают анодные и катодные ветви на ЦВА кривой. Для потенциалов была введена IR-коррекция. ΔE^{1-3} вычислялись как разница между потенциалами анодного и катодного пика для каждого стадии ЭХВ и ЭХО.

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

Нейтральные формы плёнок **PI 1-3** имеют слабый желтый цвет, а плёнка **PI 4** оранжевого цвета. Оптические свойства нейтральных плёнок **PI 1-4** показаны в таблице 2. Соответствующие УФ-видимые спектры характеризуются двумя основными максимумами поглощения в УФ-области, тогда как плёнка **PI 4** имеет дополнительную полосу поглощения в видимой области (табл. 2).

Таблица 2 Оптические свойства нейтральных плёнок **PI 1-4**

| ПИ | λ_1 , нм | λ_2 , нм | λ_3 , нм | λ_{onset} , нм | НВМО ^{Opt} , эВ | E_g^{Opt} , эВ ^a |
|-------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| 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} - оптическая ширина запрещенной зоны, рассчитанная для ПИ плёнок. $E_g^{\text{Opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$, где λ_{onset} , - НВМО^{Opt}- значение уровня энергии НВМО, рассчитанное как разница между значением уровня энергии ВЗМО, полученным из данных ЦВА, и E_g^{Opt} .

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

Электрохромизм плёнок **PI 1-4** в отрицательном диапазоне потенциалов характеризуется возникновением положительных полос поглощения¹ (λ_2 , рис. 5) в УФ-области, интенсивность которых увеличивается во всем диапазоне развертки потенциалов для **PI 1-4** (рис. 5). Для **PI 1,2,4** новые полосы поглощения (λ_3 , рис. 5 a, b, d) наблюдались в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне, когда приложенный потенциал достигал значений, соответствующих переносу электрона на пendantsные группы (рис. 4). Поскольку **PI 3** не имеет в своей структуре пendantsных групп, полоса поглощения λ_2 может быть связана с электронными переходами частиц, образованными в результате переноса электрона на полимерную цепь. Для ПИ с пendantsными группами (**PI 1,2,4**) полосы поглощения λ_3 можно отнести к образованию ионных состояний пendantsных групп. Для группы Th(O)S возможно только анион-радикальное состояние в исследованном диапазоне потенциалов из-за механизма его ЭХВ, описанного ранее [2,3]. Между тем, Th(O)SO₂ [2] и антрахиноновая пendantsные группы при ЭХВ показали

¹(D - D_{blank}) (λ), где D – плотность оптического поглощения, λ – длина волны, D_{blank} – спектр нейтральной формы соединений в MeCN

последовательный перенос двух электронов с образованием дианионов при высоких потенциалах (рис. 4 b, d).

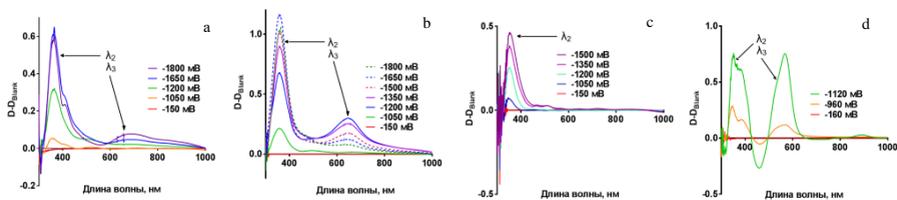


Рисунок 5. Дифференциальные оптические спектры поглощения ПИ плёнок на рабочем ИТО-электроде при различных потенциалах (обозначены цветом): **PI 1** (a), **PI 2** (b), **PI 3** (c), **PI 4** (d).

Пунктирной линией обозначены спектры поглощения при потенциалах, соответствующих уменьшению поглощения.

Электрохромное поведение синтезированных ПИ при ЭХВ показало появление полос поглощения при 363, 409, 683 нм для ПИ с боковой группой на основе *9H*-тиоксантен-9-она и при 355, 644 нм для ПИ с боковой группой на основе *9H*-тиоксантен-она S,S-диоксида. Однако, при изучении электрохромного поведения плёнки **PI 2** не замечено образования дианионного состояния пendantsкой группы $\text{Th}(\text{O})\text{SO}_2$, несмотря на превышение в электрохромном эксперименте потенциала второй волны ЭХВ соединения **2b** (ср. с рис. 2 d). В области окислительных потенциалов все плёнки характеризуются типичным для полиимидов нарастанием двух полос оптического поглощения на границах видимого диапазона.

Изучены вольтамперные характеристики резистивных устройств на основе синтезированных полимеров, изготовленных на Si- и ИТО- платформах методом центрифугирования растворов ПИ с последующим напылением Al противоэлектродов на образовавшийся тонкий (~ 45 нм по данным эллипсометрии [4]) слой полимера. Показано, что резистивные ЗУ на основе новых полиимидных плёнок **PI 1,2** проявляют энергонезависимое WORM- поведение (рис. 6 a, b) при низком вольтаже OFF/ON переключений, в то время как ЗУ на основе плёнки **PI 3** без пendantsких групп продемонстрировало стохастические невоспроизводимые переключения.

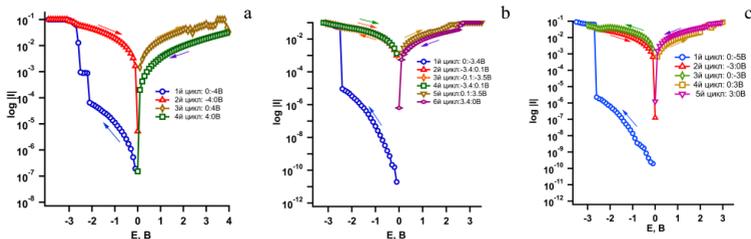


Рисунок 6. ВА характеристики ячеек памяти Si/PI 1/Al (a), Si/PI 2/Al (b), Si/PI 4/Al (c), демонстрирующие WORM- поведение памяти.

В пятой главе описываются и объясняются различия в электрохромном поведении прекурсоров пendantsных групп 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она (**3**) и его *S,S*-диоксида (**4**) и соответствующих полиимидов, содержащих эти группы в качестве пendantsных (**PI 1,2**).

Трёхмерные UV-Vis-NIR спектроскопические исследования соединений **3, 4** показали наличие электронных переходов в оптических спектрах AP **3,4** и дианиона **4** (ДА **4**) в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК областях (у соединения **3**) длин волн. Изменение степени окисления атома S до +VI в соединении **4** по сравнению с **3** приводит к гипсохромному сдвигу полос поглощения в видимой области длин волн у AP **4** по сравнению с AP **3**. ДА **4** показал гипсохромный сдвиг полосы поглощения в видимой области длин волн на 107 нм относительно AP **4** (рис. 7 d).

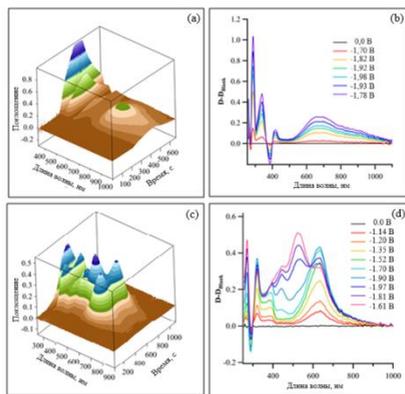


Рисунок 7. Спектроскопические поверхности в области восстановительных потенциалов для соединений **3, 4** соответственно (a, c); соответствующие оптические спектры при различных потенциалах (b, d).

Для описания кинетических профилей оптических поверхностей, наблюдаемых на трёхмерных спектроскопических поверхностях UV-Vis-NIR, были предложены

кинетические модели, основанные на анализе полного заряда, прошедшего через спектроэлектрохимическую ячейку за время электролиза с циклической разверткой потенциала. Базовый подход к таким моделям описан в [5]. В нашем случае были рассмотрены две кинетические модели: обратимого E- процесса (для **3**) и EEC- процесса (для **4**), осложненного гомофазной неэлектрохимической кинетикой.

Случай соединения **3** (E-процесс). Для обратимого одноэлектронного переноса соответствующие временные зависимости оптических поглощений (AP **3** и нейтральной формы (Neu **3**)) на выбранных длинах волн изменяются точно «в фазе» (рис. 8 а) и пропорциональны общему заряду, прошедшему через ячейку при циклическом электролизе. Таким образом, поглощения AP **3** на 671 и 339 нм (рис. 8 а) связаны только с временным изменением концентрации [AP **3**], определяемым единственным дифференциальным уравнением:

$$d[\text{AP } 3]/dt = (-1/F \times V)I(t) \quad (1)$$

где $I(t)$ – функция тока, наблюдаемая в процессе циклического электролиза, F – константа Фарадея, а V – эффективный объем спектроэлектрохимической ячейки. Численное интегрирование дифференциального уравнения (1) по времени электролиза с учетом коэффициентов экстинкции определенных спектроэлектрохимическим методом с применением ОПЭ, дало хорошее совпадение с экспериментальными кинетическими профилями соответствующей спектроэлектрохимической поверхности (рис. 8 а).

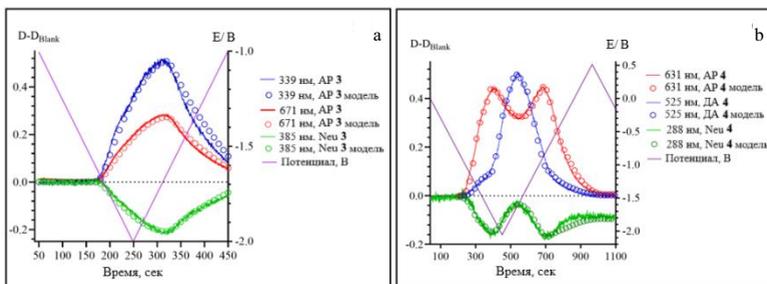


Рисунок 8. Кинетика спектроэлектрохимического восстановления на выбранных длинах волн для соединений: **3** (а), **4** (б) (эксперимент - сплошные кривые, модель - кружки), левая ось; соответствующие временные профили разверток потенциала, фиолетовые линии, правая ось.

Для ЭХВ соединения **4** был принят механизм EEC с распадом ДА **4**. Если для ЭХВ **4** предположить ЕЕ-процесс с двумя полностью обратимыми ЦВА-волнами, адекватное

моделирование кинетического профиля спектроэлектрохимической поверхности при 228 нм (рис. 8 б) невозможно.

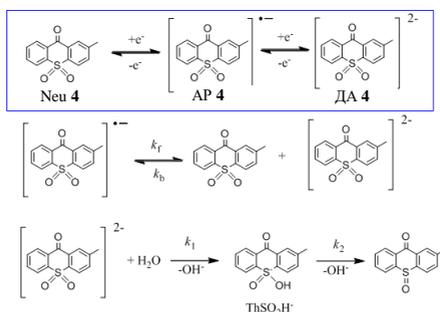


Схема 2. ЕЕС механизм электрохимического восстановления соединения **4**. Электрохимические реакции выделены синим прямоугольником.

Для ЕЕС-процесса (схема 2) соответствующая система дифференциальных уравнений, включающая также «функции источников» AP **4** и DA **4**, образующихся при циклическом электролизе, следующая:

$$\left\{ \begin{array}{l} d[\text{AP } \mathbf{4}]/dt = -k_f[\text{AP } \mathbf{4}]^2 + k_b[\text{Neu } \mathbf{4}][\text{DA } \mathbf{4}] + \mathbf{h} - \mathbf{g}; \\ d[\text{Neu } \mathbf{4}]/dt = -k_b[\text{Neu } \mathbf{4}][\text{DA } \mathbf{4}] + k_f[\text{AP } \mathbf{4}]^2 - \mathbf{h} - \mathbf{g}; \\ d[\text{DA } \mathbf{4}]/dt = -k_b[\text{Neu } \mathbf{4}][\text{DA } \mathbf{4}] + k_f[\text{AP } \mathbf{4}]^2 - k_1[\text{DA } \mathbf{4}][\text{H}_2\text{O}] + \mathbf{g}; \\ d[\text{H}_2\text{O}]/dt = -k_1[\text{DA } \mathbf{4}][\text{H}_2\text{O}] \\ d[\text{ThSO}_2\text{H}^-]/dt = k_1[\text{DA } \mathbf{4}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{ThSO}_2\text{H}^-] \end{array} \right. \quad (2)$$

где [AP **4**], [Neu **4**], [DA **4**] - концентрации AP **4**, нейтральной формы соединения **4** и DA **4**; **h**, **g** - функции, описывающие увеличение (уменьшение) концентраций AP **4** и DA **4** во время циклического электролиза, которые определялись по зависимости тока от времени $I(t)$:

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

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

где $n_1=1$, $n_2=2$ - количество электронов, перенесённых за временной интервал функции тока, соответствующий одноэлектронному или двухэлектронному электрохимическому восстановлению, 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 координатных профилей концентраций соединения **4**, AP **4**, ДА **4** и интермедиата ThSO_2H (схема 2), приемлемых для практического использования, затруднительно. В случае начала образования ДА **4** на второй стадии восстановления, соответствующее уменьшение (увеличение на анодной ветви развертки потенциала) концентрации [AP **4**] также имеет место во время определенного периода времени. Это приводит к «суперпозиции» одно- и двухэлектронного электрохимических процессов в эти периоды. 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 и соответствующие линейные комбинации функций **h**, **g** в периоды времени (t_i , t_j) и (t_k , t_l): одноэлектронный процесс - $210 < [t_1, t_2] \leq 389$ с; «смешанный» процесс - $389 < [t_2, t_3] \leq 432$ с; двухэлектронный процесс (только образование ДА **4**) - $432 < [t_3, t_4] \leq 602$ с; «смешанный» процесс - $602 < [t_4, t_5] \leq 692$ с; одноэлектронный процесс (окисление AP **4**) - $692 < [t_5, t_6] \leq 1020$ с (временная шкала показана на рис. 8 б).

Численное решение системы дифференциальных уравнений (2) с использованием пакета Matlab (алгоритм ODE15S) привело к значениям констант скоростей и коэффициентов экстинкции, перечисленных в таблице 3. Уровень описания кинетических профилей на выбранных длинах волн весьма хороший (рис. 8 б).

Таблица 3. Коэффициенты экстинкции ($\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$) на выбранных длинах волн (нм) и кинетические параметры ЕЕС процесса ЭХВ соединения **4** в MeCN.

| | 631 | 525 | 288 | K^a | $k_f, \text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ | $k_b, \text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ | $k_1, \text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ | k_2, c^{-1} |
|-------------------------|----------|-----------|-----------|-----------------------|--|--|--|----------------------|
| Neu 4 | 0 | 0 | 2650^d | $1.41 \cdot 10^{-11}$ | — | — | — | — |
| AP 4 | 8370^b | 1900^b | — | | $2.54 \cdot 10^{-10}$ | — | — | — |
| ДА 4 | — | 33000^c | — | | 18 | 35.5 | — | — |
| ThSO_2H | — | — | 90000^d | — | — | — | — | 0.016 |

[a] Константа равновесия, $K = k_f / k_b$, полученная из данных ЦВА; [b] экспериментальная величина, измеренная методом ОПЭ; [c] оптимизированное значение, полученное с использованием модели, описанной выше; [d] Поскольку оптический спектр нейтрального соединения **4** был выбран в качестве «бланка» в 3D спектроскопических экспериментах, эти значения можно рассматривать как параметры модели; [e] Остаточное содержание воды в MeCN составило 1,1 мМ (определено титрованием по Фишеру) и было принято за начальную концентрацию H_2O для модельных расчетов.

Из кинетических данных, приведенных в таблице 3, видно, что константа скорости окисления ДА **4** значительно выше константы скорости диспропорционирования AP **4** и по порядку величины соизмерима с константой скорости

протонирования ДА **4** в MeCN. Этот факт объясняет наблюдаемое электрохромное поведение полиимидной плёнки **PI 2** в восстановительных условиях при высоких потенциалах. Поскольку протонирования дианионного состояния пendantsной Th(O)SO₂ группы в плёнке нерастворимого в MeCN полимера не происходит, отсутствие дианионных состояний Th(O)SO₂ групп объясняется их очень быстрым окислением в результате электронного переноса с дианиона на электроноакцепторный блок полиимидной цепи. Такой перенос вполне возможен на имидные блоки соседних цепей.

В шестой главе описано электрохимическое восстановительное поведение в ДМФ и MeCN катионов 2,4-диметил(диэтил)-9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-9H-тиоксантия (схема 3), которые могут рассматриваться как обладающие положительным зарядом эффективные ловушки электронов в составе электроактивных полимеров.

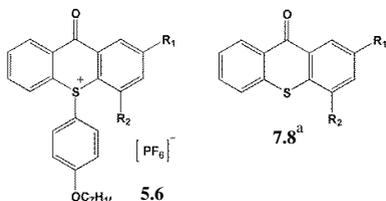


Схема 3. Структуры соединений **5-8**: R¹, R² = Me (**5, 7**), Et (**6, 8**).

*Обнаруживается методами ЦВА и ЭПР в виде анион-радикалов после электрохимического разложения катионов **5, 6**.*

В обоих растворителях ЭХВ **5, 6** представляет собой необратимый одноэлектронный процесс, сопровождающийся разрывом связи C(Ph)-S в тиоксантияевых катионах с образованием соответствующих 2,4-диметил(этил)-9H-тиоксантиен-9-онов (рис. 9, схема 3).

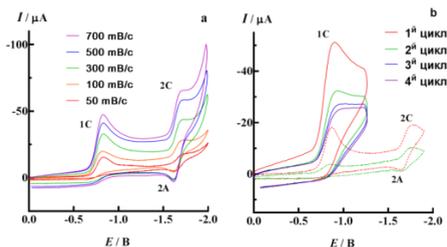


Рисунок 9. Циклические вольтамперограммы соединения **5** при различных скоростях развертки потенциала (а) и соединения **6** в MeCN ($v=0.1 \text{ В с}^{-1}$, пунктирная линия; 2.0 В с^{-1} , сплошная линия) (б).

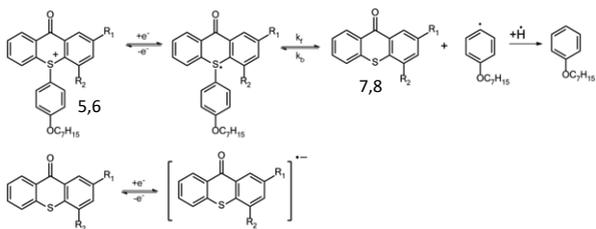


Схема 4. Механизм электрохимического восстановления катионов **5, 6** (R^1, R^2 : Me (**5, 7**), Et (**6, 8**)).

Обратимое одноэлектронное ЭХВ тиоксантенонов **7, 8** происходит при более отрицательных потенциалах и приводит к образованию соответствующих долгоживущих АР **7, 8** (схема 4), которые были впервые охарактеризованы с помощью ЭПР-спектроскопии и расчетов DFT (U)B3LYP/6-31+G* с учетом растворителя по модели РСМ. Присутствие вторых Me или Et групп в 4^{ом} положении тиоксантен-9-онового цикла слабо влияет на распределение спиновой плотности в соответствующих АР, имеющих π -электронную систему псевдо π -типа.

Крайняя нестабильность катионов при одноэлектронном переносе в растворе, по всей вероятности, будет препятствовать их использованию в качестве обладающих положительным зарядом пendants групп в электроактивных полимерах. Вместе с тем, одноэлектронный перенос на эти катионы в слоях полимера гипотетически, из-за низкой скорости диффузии, может привести к обратимому образованию свободного радикала без его последующего распада. В этом случае рассматриваемые катионы могут быть довольно эффективными ловушками электронов, однако проверка этой гипотезы требует отдельного исследования.

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 термической устойчивостью 9*H*-тиоксантеноновых групп, достаточной для применения в электронных устройствах, 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. Локализация неспаренного электрона была подтверждена методами ЭПР и квантовохимическими DFT расчетами.

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 плёнок 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-он-S,S-диоксидной пendantsной группой не наблюдалось ожидаемого образования дианионных состояний пendantsной группы в условиях электронного переноса при высоких потенциалах.

3. 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-процессов 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 полиимида не образуются из-за их быстрого окисления за счет электронного переноса на электроноакцепторный блок полиимидной цепи.

4. Методом ЦВА впервые исследовано электрохимическое восстановление ряда солей гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диметил(диэтил) тиоксантения, потенциально более эффективных ловушек электронов. 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.

5. Методом центрифугирования растворов синтезированных полиимидов на ITO- и Si-платформы с последующим напылением сетки Al электродов на образовавшийся тонкий слой полимера изготовлены модельные запоминающие устройства, которые

продемонстрировали OFF/ON переключения с низким вольтажом и энергонезависимое WORM-поведение.

Цитируемая литература

1. Hu Y.C., Chen C.J., Yen H.-J., Lin K.-Y., Yeh J.-M., Chen W.-C., Liou G.-S. Novel triphenylamine-containing ambipolar polyimides with pendant anthraquinone moiety for polymeric memory device, electrochromic and gas separation applications // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22, – Iss. 38. – P. 20394–20402.
2. Shundrina I.K., **Odintsov D.S.**, Os'kina I.A., Irtegora I.G., Shundrin L.A. 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, – Iss. 26. – P. 3471–3480.
3. Vasilieva N. V., Irtegora I.G., Loskutov V.A., Shundrin L.A. Redox properties and radical anions of 2-substituted thioxanthene-9-ones and their 2-methyl S-oxide derivatives // *Mendeleev Commun.* – 2013. – Vol. 23, – Iss. 6. – P. 334–336.
4. Кручинин В.Н., **Одинцов Д.С.**, Шундрин Л.А., Шундрин И.К., Рыхлицкий, С.В., В.А. Гриценко Оптические и электрохромные свойства тонких плёнок амбиполярных полиимидов с пendantsными группами на основе производных тиоксантена // *Оптика и спектроскопия.* – 2021. – Т.139. – В. 11. – стр. 1393-1399
5. 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.

Публикации по теме диссертации:

Статьи в журналах:

- 1) Shundrina I.K., **Odintsov D.S.**, Os'kina I.A., Irtegora I.G., Shundrin L.A. Synthesis, Electrochemical reduction and radical anions of 2-[[bis(4-amino(nitro)phenyl)aminomethyl]-9H-thioxanthene-9-one derivatives // *European Journal of Organic Chemistry.* – 2018. – V. 2018, Iss. 26. – P. 3471-3480.
- 2) Shundrin L.A., Avrorov P.A., Irtegora I.G., **Odintsov D.S.**, Poveshchenko A.F. Electrochemical reduction of 2,4-dimethyl(diethyl)-9-oxo-10-(4-heptoxyphenyl)-9H-thioxanthene hexafluorophosphates and 2,4-dimethyl(diethyl)-9H-thioxanthene-9-ones // *Journal of Physical Organic Chemistry.* – 2018. – V. 31, Iss. 9, e3853
- 3) **Odintsov D.S.**, Shundrina I.K., Os'kina I.A., Oleynik I.V., Beckmann J., Shundrin L.A. Ambipolar polyimides with pendant groups based on 9H-thioxanthene-9-one derivatives: synthesis, thermostability, electrochemical and electrochromic properties // *Polymer Chemistry.* – 2020. – V. 11, Iss. 12, – P. 2243-2251
- 4) **Odintsov D.S.**, Shundrina I.K., Gorbunov D.E., Oleynik I.V., Gritsan N.P., Beckmann J., Shundrin L.A. Spectroelectrochemical study of the reduction of 2-methyl-9H-thioxanthene-9-one and its S,S-dioxide and electronic absorption spectra of their molecular ions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2021. – Iss. 23. – P. 26940-26947
- 5) Кручинин В.Н., **Одинцов Д.С.**, Шундрин Л.А., Шундрин И.К., Рыхлицкий, С.В., В.А. Гриценко Оптические и электрохромные свойства тонких плёнок амбиполярных полиимидов с пendantsными группами на основе производных тиоксантена // *Оптика и спектроскопия* – 2021. – Т.139. – В. 11. – стр. 1393-1399

Тезисы научных конференций:

- 6) **Д.С. Одинцов** Электроактивные мономеры и полиимиды с пendantsными группами на основе 9H-тиоксантен-9-она и его S-оксида: электрохимические и термические свойства // *Материалы Научной конференции «Химия и химическая технология в XXI веке имени профессора Л.П. Кулёва»*, г. Томск, ТПУ – 2019. С. – 192
- 7) **Д.С. Одинцов** Электрохимическое восстановление, анион радикалы и термические свойства 2-[[бис(4-аминофенил)аминометил]-9H-тиоксантен-9-она, 2-[[бис(4-нитрофенил)аминометил]-9H-тиоксантен-9-она и их сульфоновых производных // *Материалы Научной конференции*

«Химия и химическая технология в XXI веке имени профессора Л.П. Кулёва», г. Томск, ТПУ – 2018. С. – 217

- 8) L.A. Shundrin Electro-active polyimides with pendant groups based on 9H-thioxanthene-9-one and its 10,10-dioxide: synthesis, electrochemical and electrochromic properties/ **D.S. Odintsov**, I.K. Shundrina, I.A. Os'kina, I.V. Oleynik, I.G. Irtegova, L.A. Shundrin // International conference ORGEL-2019, Novosibirsk, Russia, –2019. С. –33
- 9) **Д.С. Одинцов** Электрохимическое восстановление, анион радикалы и термические свойства 2-{{[бис(4-аминофенил)]аминометил}-9H-тиоксантен-9-она, 2-{{[бис(4-нитрофенил)]аминометил}-9H-тиоксантен-9-она и их сульфоновых производных // *Материалы конкурса молодых ученых НИОХ СО РАН*, Новосибирск. – 2019. С. – 15