

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский
Институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова Сибирского отделения
Российской Академии Наук Минобрнауки России

На правах рукописи

ОДИНЦОВ ДАНИЛА СЕРГЕЕВИЧ

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

(1.4.4. Физическая химия)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Новосибирск – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Список используемых сокращений | 5 |
| Структурные формулы и нумерация соединений | 7 |
| Введение | 8 |
| Глава 1. Литературный обзор | 17 |
| 1.1. Краткая история | 17 |
| 1.1.1. Виды памяти | 18 |
| 1.2. Память на полимерной основе | 21 |
| 1.2.1. Энергонезависимая память | 22 |
| 1.2.1.1. Память WORM типа | 22 |
| 1.2.1.2. Память FLASH-типа | 26 |
| 1.3. Механизмы памяти в устройствах на основе полимеров | 30 |
| 1.3.1. Перенос заряда | 31 |
| 1.3.2. Конформационные изменения | 33 |
| 1.3.3. Нитевидная проводимость | 34 |
| 1.3.4. Эффект сопряжения | 34 |
| 1.3.5. Влияние толщины | 36 |
| 1.4. Молекулярный дизайн полимеров | 37 |
| 1.4.1. Электронодонорные пendants группы | 37 |
| 1.4.2. Полиимиды, содержащие электронодонорные части в основных цепях | 39 |
| 1.4.3. Электроноакцепторные пendants группы | 39 |
| 1.5. Обоснование использования производных тиоксантена в качестве пendants групп электроактивных полиимидов с точки зрения электрохимических свойств | 41 |
| 1.6. Заключение | 43 |
| Глава 2. Экспериментальная часть | 45 |
| 2.1. Синтез | 45 |
| 2.1.1. Синтез мономеров 1a-c, 2a, b | 45 |
| 2.1.2. Синтез тиоксантениевых солей | 45 |
| 2.1.2. Синтез полимеров | 45 |
| 2.2. Термогравиметрический анализ | 46 |

| | |
|--|----|
| 2.3. Гельпроникающая хроматография | 46 |
| 2.4. Электрохимические эксперименты | 46 |
| 2.4.1. Циклическая вольтамперометрия в растворе | 46 |
| 2.4.2. Тонкослойная циклическая вольтамперометрия | 47 |
| 2.4.3. Очистка растворителей для электрохимических исследований и спектроскопии ЭПР | 47 |
| 2.5. ЭПР спектры анион-радикалов | 48 |
| 2.6. Спектроэлектрохимические исследования | 48 |
| 2.6.1. Спектроэлектрохимическая ячейка для исследования электрохромных свойств полимерных плёнок | 48 |
| 2.6.1.1. Спектроэлектрохимическая ячейка с оптически прозрачным электродом | 49 |
| 2.6.2. Спектроэлектрохимия 3D UV-Vis-NIR | 49 |
| 2.6.3. Измерения коэффициентов экстинкции методом с применением ОПЭ | 50 |
| 2.7. Модельные ячейки резистивной памяти | 50 |
| 2.7.1. Нанесение тонких слоёв электроактивных полиимидов на Si и ITO подложки | 50 |
| 2.7.2. Спектральная эллипсометрия | 51 |
| 2.7.3. Нанесение Al противoelectродов | 52 |
| 2.7.4. Измерение вольтамперных характеристик модельных ячеек резистивной памяти. | 52 |
| 2.8. Квантовохимические расчеты и вычислительные методы. | 52 |
| Глава 3. Синтез и электрохимические свойства 2-[бис(4-нитрофенил)аминометил]-9 <i>H</i> -тиоксантен-9-она, его S-оксидных производных и получение 2-[бис(4-аминофенил)аминометил]-9 <i>H</i> -тиоксантен-9-она и соответствующего S,S-диоксида | 53 |
| 3.1. Введение | 53 |
| 3.2. Основные подходы к синтезу мономеров | 54 |
| 3.3. Электрохимическое восстановление соединений 1а-с, 2а,b | 56 |
| 3.4. Анион радикалы соединений 1а-с, 2а,b | 61 |
| 3.5. Термическая стабильность групп на основе тioxсантен-9-она | 66 |
| 3.6. Заключение к главе 3 | 67 |
| Глава 4. Полиимиды с пendantsными группами 9 <i>H</i> -тиоксантен-9-онового ряда | 69 |
| 4.1. Введение | 69 |
| 4.1. Синтез полиимидов | 69 |
| 4.2. Термическая стабильность PI 1-4 | 71 |

| | |
|--|-----|
| 4.3. Электрохимические характеристики тонких плёнок полиимидов | 72 |
| 4.4. Оптические и электрохромные свойства PI 1-4 | 75 |
| 4.5. Оптические свойства тонких плёнок PI 1-4 на кремниевых пластинах и морфология слоёв по данным сканирующей 2D эллипсометрии | 79 |
| 4.6. Вольтамперные характеристики тонких плёнок PI 1-4 на проводящих подложках | 81 |
| 4.5. Заключение к главе 4 | 84 |
| Глава 5. Спектроэлектрохимические исследования 2-метил-9 <i>H</i> -тиоксантен-9-она, его S,S-диоксида в условиях ЭХВ и электронные спектры поглощения их молекулярных ионов | 85 |
| 5.1. Введение | 85 |
| 5.2. Определение коэффициентов диффузии | 85 |
| 5.3. Спектроэлектрохимические исследования соединений 1, 2 | 86 |
| 5.4. Эмпирические модели для описания временных зависимостей полос поглощения в 3D спектроэлектрохимии UV-Vis-NIR с сетчатым рабочим электродом | 90 |
| 5.5. Заключение к главе 5 | 94 |
| Глава 6. Электрохимическое восстановление гексафторфосфатов 2,4-диметил(диэтил)-9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-9 <i>H</i> -тиоксантения и 2,4-диметил(диэтил)-9 <i>H</i> -тиоксантен-9-онов | 95 |
| 6.1. Введение | 95 |
| 6.2. Электрохимическое восстановление соединений 4, 5 | 95 |
| 6.3. Потенциалы пиков электрохимического восстановления и сродство к электрону 9 <i>H</i> -тиоксантен-9-онов | 98 |
| 6.4. Анион радикалы 6,7 образующиеся на второй стадии электрохимического восстановления соединений 4,5 | 99 |
| 6.5. Заключение к главе 6 | 101 |
| Основные результаты и выводы | 102 |
| Приложение | 116 |
| 2.1.1 Синтез мономеров 1a-c, 2a-d | 116 |
| 2.1.2 Синтез тиоксантениевых солей | 119 |

Список используемых сокращений:

АР – анион-радикал

ВА – вольтамперограмма

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

ГЖХ-МС – газожидкостная хроматография масс-спектрометрия

ГОС – группа оптической спектроскопии

ГФИП – гексафторизопропанол

ДА – дианион

ДМАц – диметилацетамид

ДМФ – диметилформаид

ДМСО – диметилсульфоксид

ЗУ – запоминающее устройство

ИСТВ – изотропное сверхтонкое взаимодействие

КПЗ – комплекс переноса заряда

НВМО – низшая 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 – 9*H*-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

FLASH – электрически стираемое перепрограммируемое постоянное запоминающее устройство, один из видов энергонезависимой памяти

MeCN – ацетонитрил

PCM – Polarized Continuum Model/ Модель поляризуемого континуума

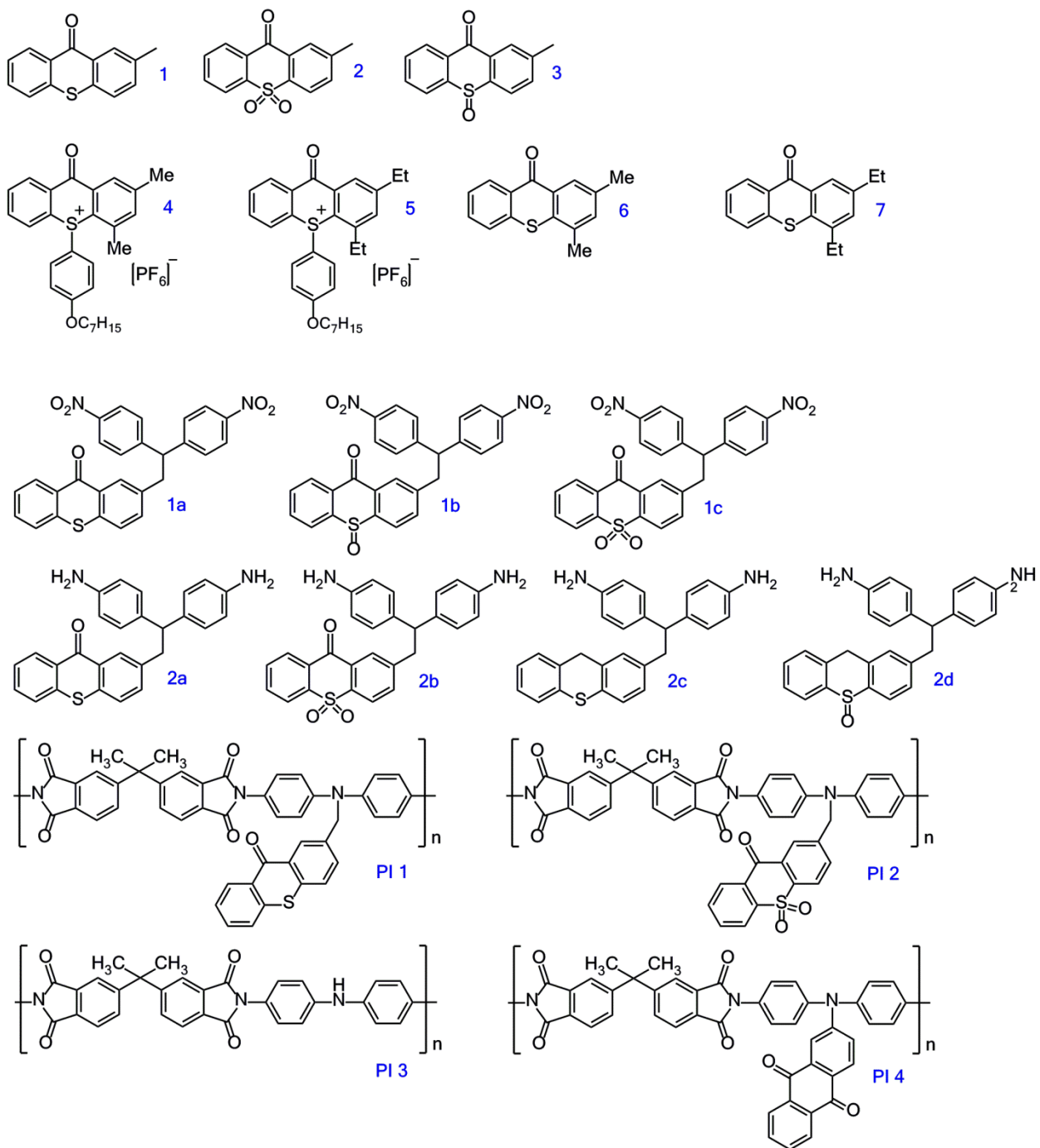
SRAM – Static Random Access Memory / Статическая память с произвольным доступом

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

Актуальность работы

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 (10-100 нм) находится между двумя слоями проводника (электродами). Сопротивление полимерного слоя может быть изменено путём простого приложения импульса напряжения вдоль электродов (резистивное переключение). Принцип запоминания информации в резистивно-переключаемых запоминающих устройствах в корне отличается от способа 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 плёнки.

Преимуществом органических полимеров над неорганическими материалами является относительная легкость вариации структуры полимеров, что позволяет целенаправленно достигать требуемых значений энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), низшей вакантной молекулярной орбитали (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 её перегреву и нестабильности работы. Одним из способов вариации электрических свойств полимера является введение пендантных групп

по отношению к основной цепи полимера. Пендантные группы могут иметь строение, приводящее к разным видам проводимости диэлектрического слоя в ON-состоянии ячейки памяти. В случае реализации молекулярного механизма памяти по принципу переноса заряда желательнее, чтобы пендантные 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 пендантных групп и молекулярным механизмом ON/OFF переключений. Новые полимерные материалы для резистивных ЗУ должны обладать термостабильностью, механической прочностью и хорошей способностью к плёнкообразованию, что является основным требованием для создания запоминающих устройств на их основе.

Степень разработанности темы

В течение последних двух десятилетий наблюдается экспоненциальный рост количества научных работ, посвященных поиску новых материалов для создания устройств энергонезависимой памяти. 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 пендантными 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 пендантными 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 пендантных 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 и задачи работы

Цель работы заключалась в разработке методов синтеза новых электрохимически активных мономеров и соответствующих полиимидов (ПИ) с пendantsными группами 9*H*-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 тиоксантеновыми 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]-9*H*-тиоксантен-9-оны, S-оксид (для нитропроизводного) и S,S-диоксиды. 4-аминофениленовые производные тиоксантена представляют собой мономеры для последующего полиимидного синтеза. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в комбинации с ЭХВ и квантовохимическими DFT-расчётами исследовано электрохимическое поведение вышеназванных соединений, изучен весь ряд их долгоживущих AP;

– полиимиды с пendantsными группами 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда. Исследованы электрохимические, оптические и электрохромные, молекулярно-массовые и термические свойства синтезированных полиимидов;

– способность к плёнкообразованию новых полиимидов на кремниевых монокристаллических платформах и морфология тонких плёнок 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 пendantsных групп ПИ) методами 3D UV-Vis-NIR спектроскопии электрохимии, в том числе с применением оптического проводящего электрода (ОПЭ);

– электрохимическое восстановление ряда солей гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диметил(диэтил) тиоксантения.

Научная новизна исследований:

– 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 MeCN и ДМФ 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 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 ЦВА впервые исследовано ЭХВ ряда солей гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диметил(диэтил)тиоксантия, 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)тиоксантия 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 работы

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 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 плёнообразованию. 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 устройства и отработанные методики проведения экспериментов могут в дальнейшем помочь работникам НИОХ СО РАН при проведении спектроскопических экспериментов, могут оказаться полезными при проведении спектроскопических исследований других классов соединений и принести свой вклад в развитие органической электроники.

Методология и методы исследования

В ходе выполнения работы применялся общий методологический подход к молекулярному дизайну и синтезу новых электроактивных полимеров, включающий все этапы исследований: молекулярный дизайн (планирование структур пendantsных групп и донорных блоков), синтез мономеров, исследования их электрохимических и термических свойств, синтез соответствующих электроактивных полиимидов, изучение их термических, молекулярно-массовых, оптических и электрохромных свойств, и изготовление модельных запоминающих устройств на основе новых полиимидов, а также изучение вольт-амперных характеристик ЗУ и определение типа памяти.

Молекулярный дизайн новых полимеров включал вариацию структур пendantsных групп сообразно электрохимическим свойствам их прекурсоров, описанных в литературе.

В работе использовались современные методы органического синтеза и физико-химических исследований. Из 2-{[бис(4-нитрофенил)]аминометил}-9*H*-тиоксантен-9-она и его S,S-диоксида путём восстановления в различных восстановительных системах получили аминопроизводные тиоксантена и его S,S-диоксида для последующего

синтеза электроактивных полиимидов. Полиимиды получали путём двухстадийного синтеза, через стадию образования полиамидокислоты. Чистота веществ на всех стадиях проверялась с помощью методов: ЯМР, ИК, газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии (ГЖХ-МС), тонкослойной хроматографии и ЦВА. Выделение и очистка полимеров осуществлялись с помощью пересаживания из различных растворителей. Физико-химические свойства всех соединений исследованы с помощью методов: ЦВА в растворе, тонкослойной ЦВА, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК, ГЖХ-МС, ЭПР, ЯМР, 3D UV-Vis-NIR спектроскопических измерений. Высокая достоверность полученных результатов обеспечена тщательностью выполнения экспериментов и использованием современных физико-химических методов исследования, а так же теоретическими расчетами с помощью квантовохимических методов.

На основе полученных полиимидов методом центрифугирования их растворов на ИТО- и монокристаллические Si-подложки с последующим напылением сетки алюминиевых противоэлектродов на образовавшийся тонкий слой полимера, были изготовлены модельные ЗУ. Толщина полимерного слоя модельных запоминающих устройств контролировалась с помощью 2D сканирующей эллипсометрии. Вольт-амперные характеристики модельных ЗУ измерялись на установке "Kethley", и на основании их анализа определялся тип памяти.

Таким образом, в ходе выполнения диссертации был использован большой набор методов исследования, достаточный для реализации комплексного методологического подхода, направленного на создание новых полимерных материалов для использования в резистивных ЗУ.

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 пendantsкие группы на основе 9*H*-тиоксантен-9-онов. Факт отсутствия оптического спектра дианионного состояния пendantsкой группы на основе 9*H*-тиоксантен-9-он S,S-диоксида при ЭХВ соответствующего ПИ при высоких потенциалах, несмотря на наличие последовательного 2^x электронного ЭХВ 2-{{бис(4-аминофенил)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-9H-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 9H-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 9H-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 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 слоёв полимеров на кремниевые пластины и стеклянные ИТО-электроды методом центрифугирования в парах растворителя. Все описанные в работе квантовохимические расчеты выполнены лично автором.

Степень достоверности и апробация работы.

Результаты исследований, описанных в диссертации, докладывались и были размещены в материалах конференций:

1) **Д.С. Одинцов** Электроактивные мономеры и полиимиды с пendants 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
- 2) **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
- 3) 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. Irtegoва, L.A. Shundrin // *International conference ORGEL-2019*, Novosibirsk, Russia, –2019. С. –33
- 4) **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

Публикации.

По теме диссертационной работы опубликовано **5** статей в рецензируемых журналах и **3** тезиса докладов на международных и российских конференциях, а так же тезисы в материалах конкурса молодых ученых НИОХ СО РАН.

Объем Работы

Диссертационная работа включает в себя 6 глав, выводы, список литературы из 120 наименований включая две работы автора, 1 приложение и состоит из 135 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. лабораторией электроактивных соединений и материалов Леониду Анатольевичу Шундрину за всеобъемлющую помощь при подготовке данной работы;

- к.х.н., с.н.с. И.К. Шундриной (НИОХ 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. группы оптической спектроскопии (ГОС) НИОХ 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 (НИОХ 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 полиимидов;
- д.ф.-м.н. 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;
- ведущему инженеру А.А. Гисматулину (ИФП СО РАН, НГУ) за помощь в проведении экспериментов на приборной базе лаборатории нанотехнологий Новосибирского государственного университета.

Глава 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. Быстрое развитие в этой области начинается в 1940-х годах, 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 8 лет и скорость этого роста не замедляется [2].

Впервые бистабильные резистивные переключения были описаны в 1968 году [3] Л.В. Грегором на тонких плёнках поливинилбензола (ПВБ), зажатою 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 плёнках 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 плёнках [6–10]. Многие из приведенных примеров эффектов памяти связаны с образованием нитевидной проводимости и показывают нестабильные характеристики, что неприменимо для практического использования. Было показано, что эффект переключения для полиметилметакрилата, полиэтилметакрилата,

полибутилметакрилата и полипропилена был предположительно связан с упорядочением цепи за счет прилагаемого напряжения [11]. Эффекты переключения в тонких плёнках 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 впоследствии 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 немалое 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 трёхмерных (3D) многослойных структур [11, 23–26], что позволит создавать устройства памяти высокой плотности.

1.1.1. 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 ЗУ 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 путём определения количества заряда, хранящегося в ячейках памяти.

Органическое/полимерное запоминающее устройство хранит данные совершенно другим способом, например, в виде 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 Flash-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, в основе которых лежит применение: 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 принципа функционирования 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).

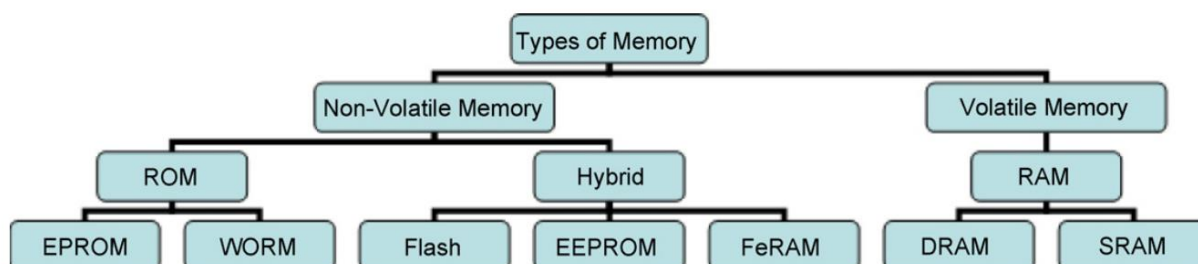


Рисунок 1. Виды запоминающих устройств [21]

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 оперативное

запоминающее устройство (ОЗУ или 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, её состояние может быть перепрограммировано, и имеется возможность записывать, считывать, стирать и сохранять информацию. Благодаря стабильности Flash-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 быстрое действие, 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 распространенная 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.

1.2. 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 (20-100 нм) находится между двумя слоями проводника (электродами). Сопротивление полимерного слоя может быть изменено путём простого приложения импульса напряжения вдоль электродов (резистивное переключение).

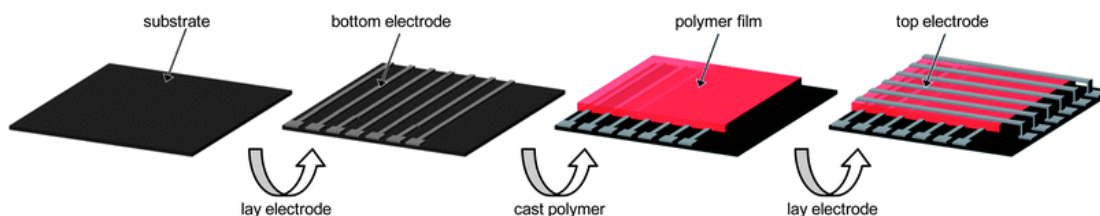


Рисунок 2. Схема производства запоминающего устройства на полимерной основе [36].

Принцип запоминания информации в резистивно-переключаемых запоминающих устройствах 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 её 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.

1.2.1. Энергонезависимая память

1.2.1.1. 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 позволят 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 (RFID) считыванием везде, где их быстродействие не является критическим фактором. В складских системах, в системах контроля доступа, в бытовой 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 пendantsкой гидроксильной группой в трифениламиновом (ТРА) фрагменте [39]. Устройство со структурой ИТО/**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.

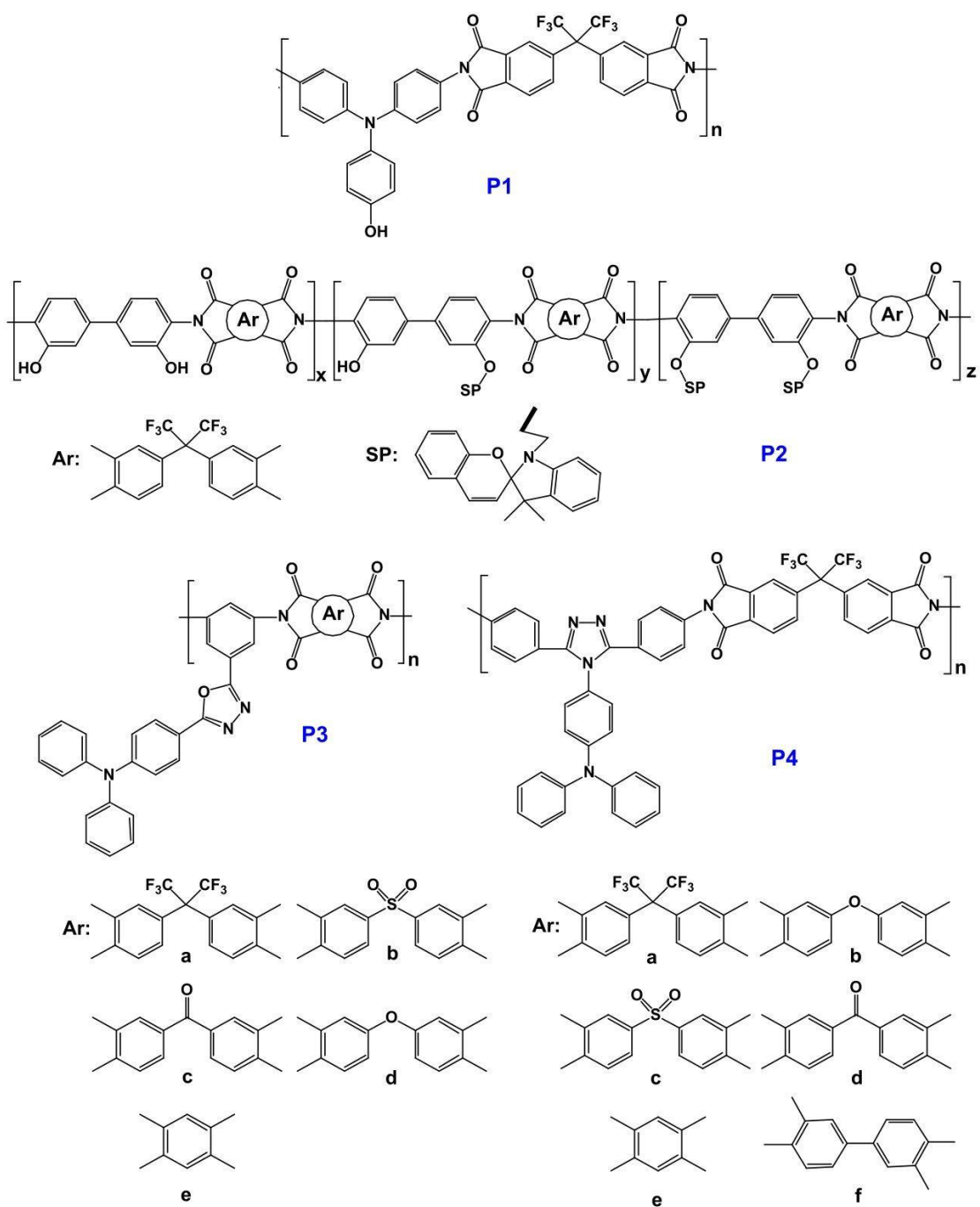


Схема 1. Химические структуры полиимидов, проявляющих характеристики WORM памяти.

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

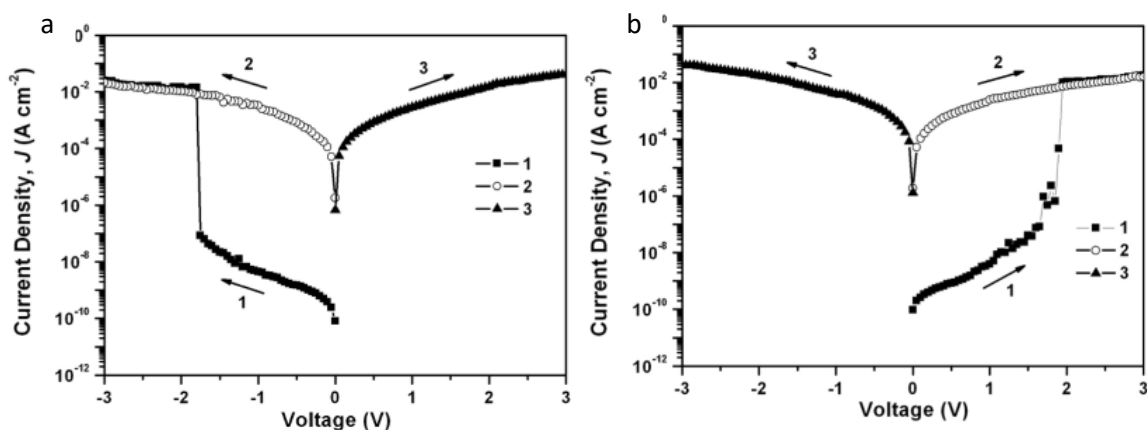


Рисунок 3. Вольтамперные характеристики памяти WORM-типа на основе **P3a**, проявляющего бистабильные переключения: при $E = -1.8$ В (а), при $E = 1.8$ В (б) [40].

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 пendantsким 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 плёнке, 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 фталиимидными пendantsкими группами в качестве акцепторов электронов, демонстрирующих превосходную термическую стабильность и высокие температуры стеклования (T_g). Устройства памяти на основе тонких плёнок **P3a** демонстрируют симметричное бистабильное поведение памяти WORM с пороговыми напряжениями переключения ± 1.8 В (рис. 3). В состоянии 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 фталиимидному 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 фталиимидные 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 заряда могут двигаться в обоих направлениях. Таким образом, обратный потенциал такой же величины не вернет устройство в состояние с низкой проводимостью.

1.2.1.2. 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-памяти [43–47].

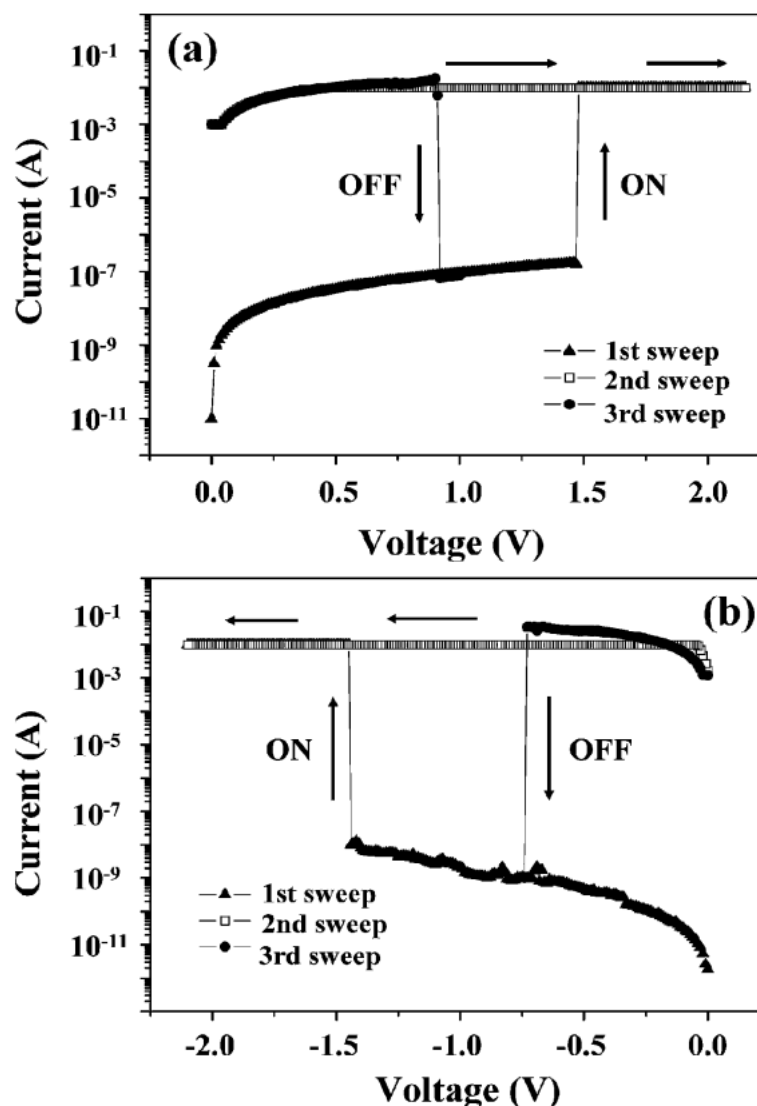


Рисунок 4. Бистабильные вольтамперные характеристики памяти Flash типа на основе **P5** [48]

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

За счет изменения переносящих дырки и электронодонорных фрагментов были синтезированы производные ПИ, содержащих дифенилкарбамоилокси- (**P5**) [48], дифениламино-, бензилиденилимино- (**P6**) [49] и карбазольный фрагменты (**P7** и **P8** [50]) в качестве пendants групп, охарактеризованные как 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].

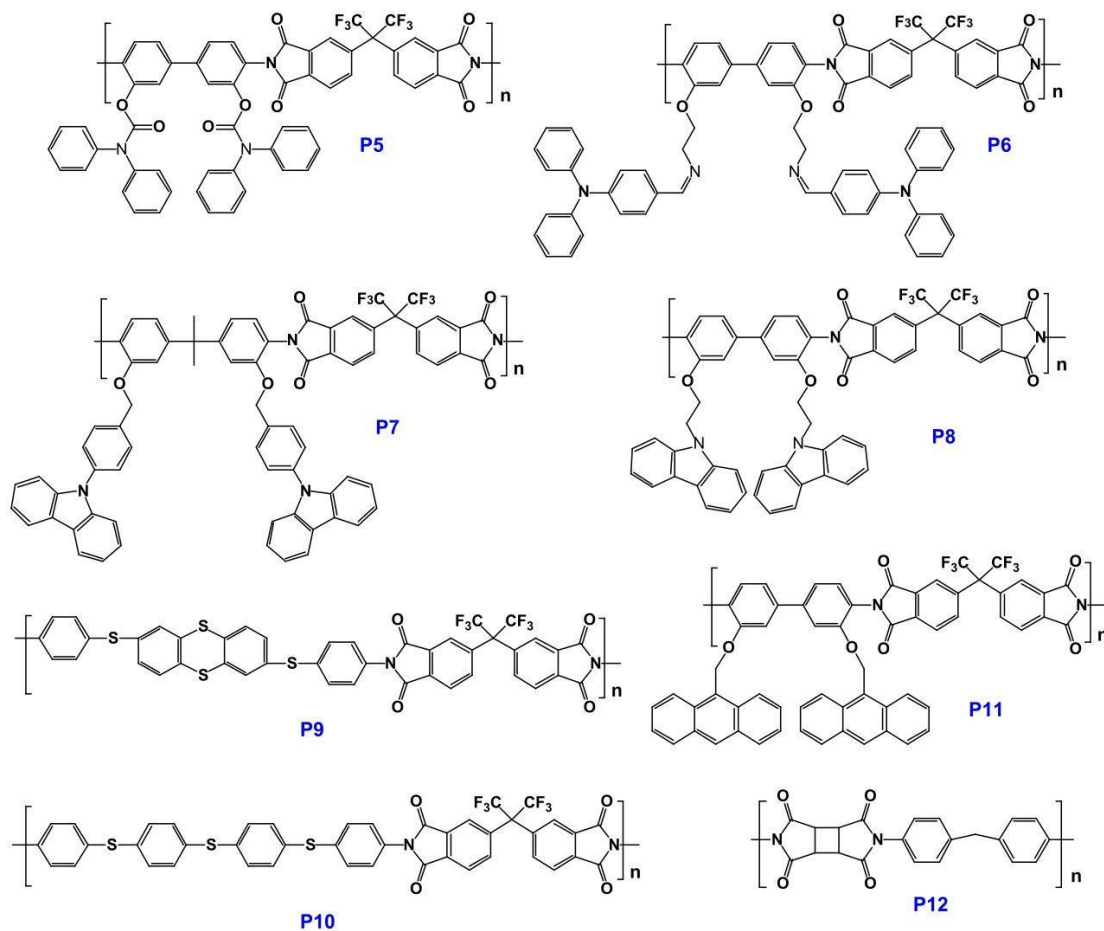


Схема 2. Структурные формулы полиимидов **P5-12**, проявляющих характеристики Flash памяти

В исследовании [52] было показано, что в основную цепь производных ПИ могут быть введены фрагменты, переносящие дырки и электронодонорные группы, такие, как серосодержащие, трифениламинорные 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)тиантrenom (APTT) и 4,4'-тиобис(п-фениленсульфанил) (SDA) фрагментами в основных цепях полимеров были синтезированы для создания устройств памяти. Запоминающие устройства ИТО/**P9,P10**/Al

показали характеристики энергонезависимой Flash-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 АРТТ/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 переноса дырки и электронодонорного фрагмента. Этот полимер растворим в обычных органических растворителях, и высококачественные тонкие плёнки нанометрового размера с высокой термической стабильностью и постоянством 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 . Информацию на это устройство можно многократно записывать, читать и стирать, оно 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.

1.3. 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 усложняется, 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 соотношение числа донорных к числу акцепторных групп, энергия сродства к электрону, морфология и ориентация их изменения в приложенном электрическом поле, способность улавливания заряда и величина захваченного заряда, 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, механизмы переключения полимерных запоминающих устройств ещё достоверно не установлены и не классифицированы по типу используемых в устройствах полимерных материалов. 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 [21,22,36,44,45,53,55–61]. Уровни тока полимерных запоминающих устройств во включенном состоянии относительно высоки, причем изменить напряжение можно простым способом: течение тока (поток зарядов) в основном происходит во включенном состоянии. Механизм омической проводимости кажется подходящим для объяснения вольтамперного поведения в ON состоянии. 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].

1.3.1. Перенос заряда

Перенос заряда можно определить как процесс частичной передачи электронного заряда от донорного (**D**) к акцепторному фрагменту (**A**) электронов в системе **D–A** путём 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 путём модификации структуры полимера. Подбором электронодонорной **D**- и электроноакцепторной **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 электронодонорных и акцепторных комплексах и определяется как частичный перенос электронного заряда от донорной части к акцепторной. Механизм ПЗ основан на индуцированном электрическим полем переносе заряда от ВЗМО электронодонорного фрагмента на 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 **P13** [68] была синтезирована с различными диангидами (Схема 3), такими как оксидифталевый диангидрид (ODPA), гексафторизопропил-бис(фталевый) диангидрид (6FDA), 3,3',4,4'-дифенилсульфон тетракарбоновый диангидрид (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 электронодонорными характеристиками. С увеличением электронодонорной способности в ряду **P14 < P13 < P15** время удерживания ячейки памяти в ON состоянии увеличивается. Например, ПИ с диангидридом 6FDA 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.

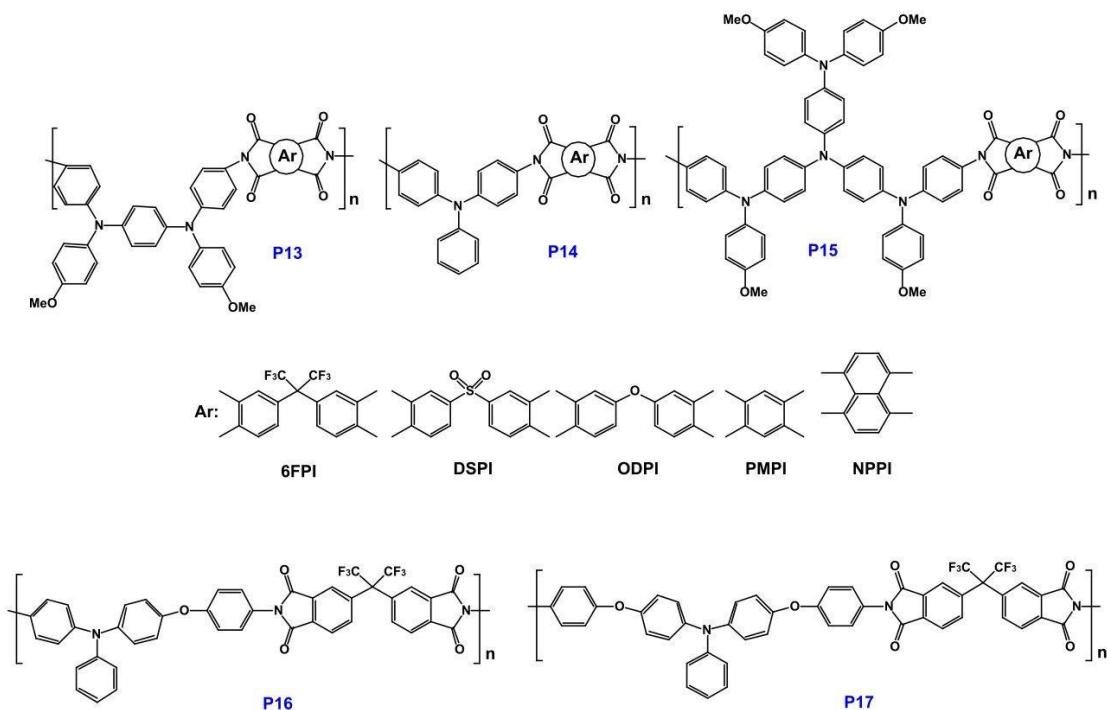


Схема 3. Структурные формулы полиимидов **P13-P17**

1.3.2. Конформационные изменения

Механизм изменения конформации также был предложен для объяснения поведения полимерных запоминающих устройств [71–73]. Как обсуждалось выше, полимеры для ЗУ 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] были изучены ПИ **P16** и **P17**, состоящие из электронодонорного 4-амино-4'-(п-аминофенокс)трифениламина (ААРТ) или 4,4'-бис(п-аминофенокс)-трифениламина (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, наличие двух структурных фрагментов $-C_6H_4-O-C_6H_4-$ приводит к более скрученной конформации **P17** приводит к более скрученной конформации в отличие от монозамещенного **P16**. Как следствие, создается потенциальный барьер для задержки обратного процесса ПЗ электрическим полем, что приводит к характеристикам SRAM.

1.3.3. Нитевидная проводимость

Когда ток в ON-состоянии 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 вследствие локальной деградации полимерных плёнок [9, 37]. Другой тип связан с образованием «металлоподобных» нитей проводимости, которые возникают в результате миграции электронов через полимерные плёнки [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 (пендантная группа или основная цепь) [21, 77]. Нитевидный механизм проводимости часто предлагается для объяснения явления переключения, наблюдаемого во множестве полимерных устройств памяти.

1.3.4. 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.

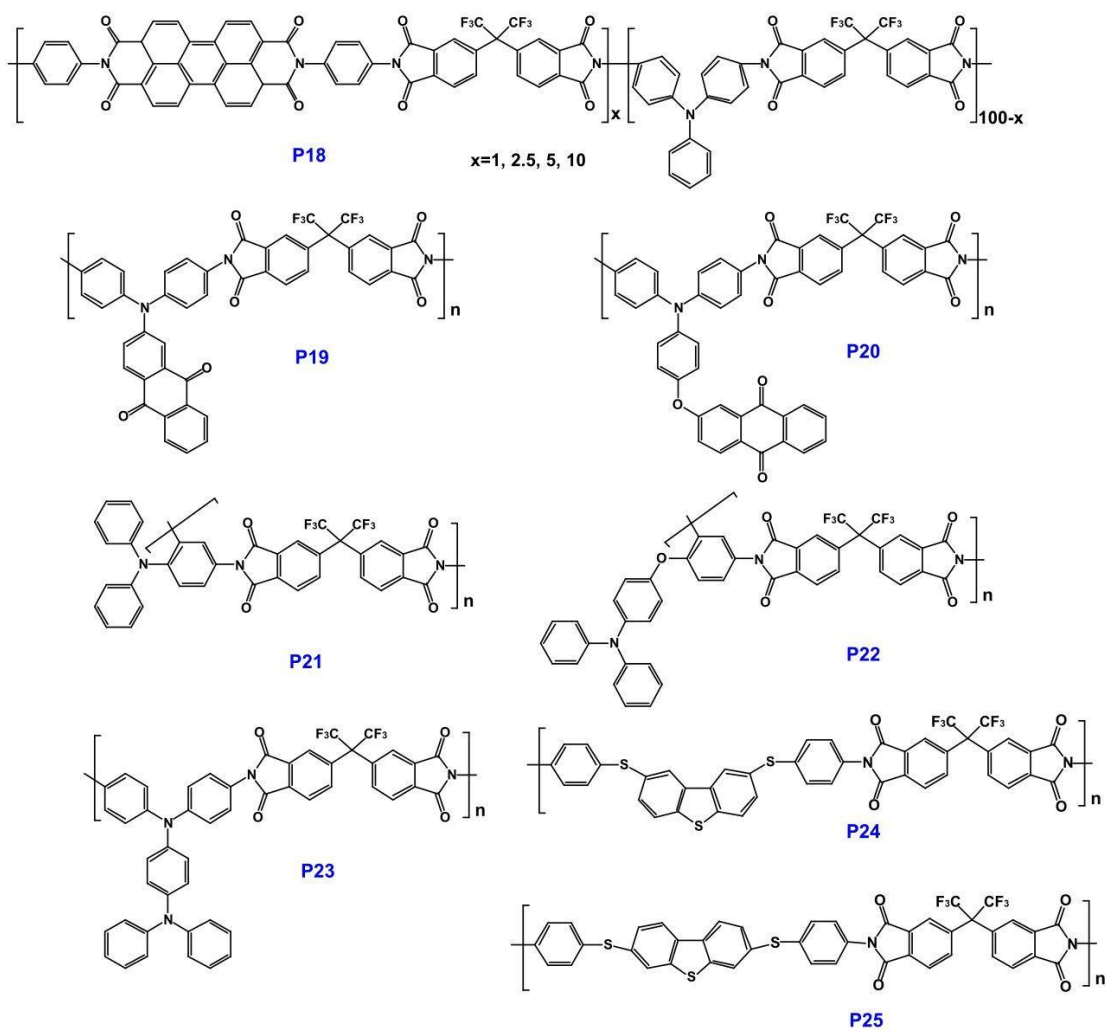


Схема 4. Структурные формулы полиимидов **P18-P25**

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. Соотношение токов 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.

Полиимиды **P21** и **P22**, синтезированные на основе N-(2,4-диаминофенил)-N, N-дифениламина или N-(4-(2',4'-диаминофенокси)фенил)-N,N-дифениламина 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 Flash-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.

1.3.5. Влияние толщины

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

Например, для полимера **P23** (схема 4), толщина плёнки может влиять на поведение памяти [22]. **P23** демонстрирует отличные характеристики памяти WORM для плёнок 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 плёнки 100 нм, а отношение токов ON/OFF устройств DRAM достигает 10^{11} . Это связано с тем, что слишком толстые плёнки 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 мульти-памяти, изменяющиеся от протекания омического тока с высокой проводимостью до энергонезависимого отрицательного

дифференциального сопротивления, DRAM памяти и изолятора с толщинами плёнок 12, 20, 25 и 45 нм соответственно. Устройство с ПИ плёнкой 25 нм показало воспроизводимые характеристики DRAM с высоким соотношением токов ON/OFF (более 10^8).

1.4. Молекулярный дизайн полимеров

Для резистивных запоминающих устройств операция записи выполняется путём 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; путём изменения донора или акцептора электронов для функциональных полимеров донорно-акцепторного типа, использованием структур с различным сопряжением, изменениями конформаций полимера и изменением толщины плёнки активного полимерного слоя внутри устройств [58, 68, 81].

1.4.1. Электронодонорные пendantsкие группы

Электронодонорные фрагменты, такие как антрацен, дифениламинокарбазол, ферроцен и 3',4',5'-трифторбифенильные фрагменты, могут быть введены в качестве пendantsких групп в полиимиды для получения перезаписываемой памяти.

Путём введения антрацена в цепь полимера в качестве электронодонорной пendantsкой группы, переносящей дырки, был синтезирован полиимид **P11** (схема 2) [53]. Поскольку этот полимер растворим во многих органических растворителях, тонкие наноразмерные плёнки 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 . Путём подгонки ВА характеристик для состояний ON/OFF, механизм памяти устройства может быть связан с проводимостью, 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**.

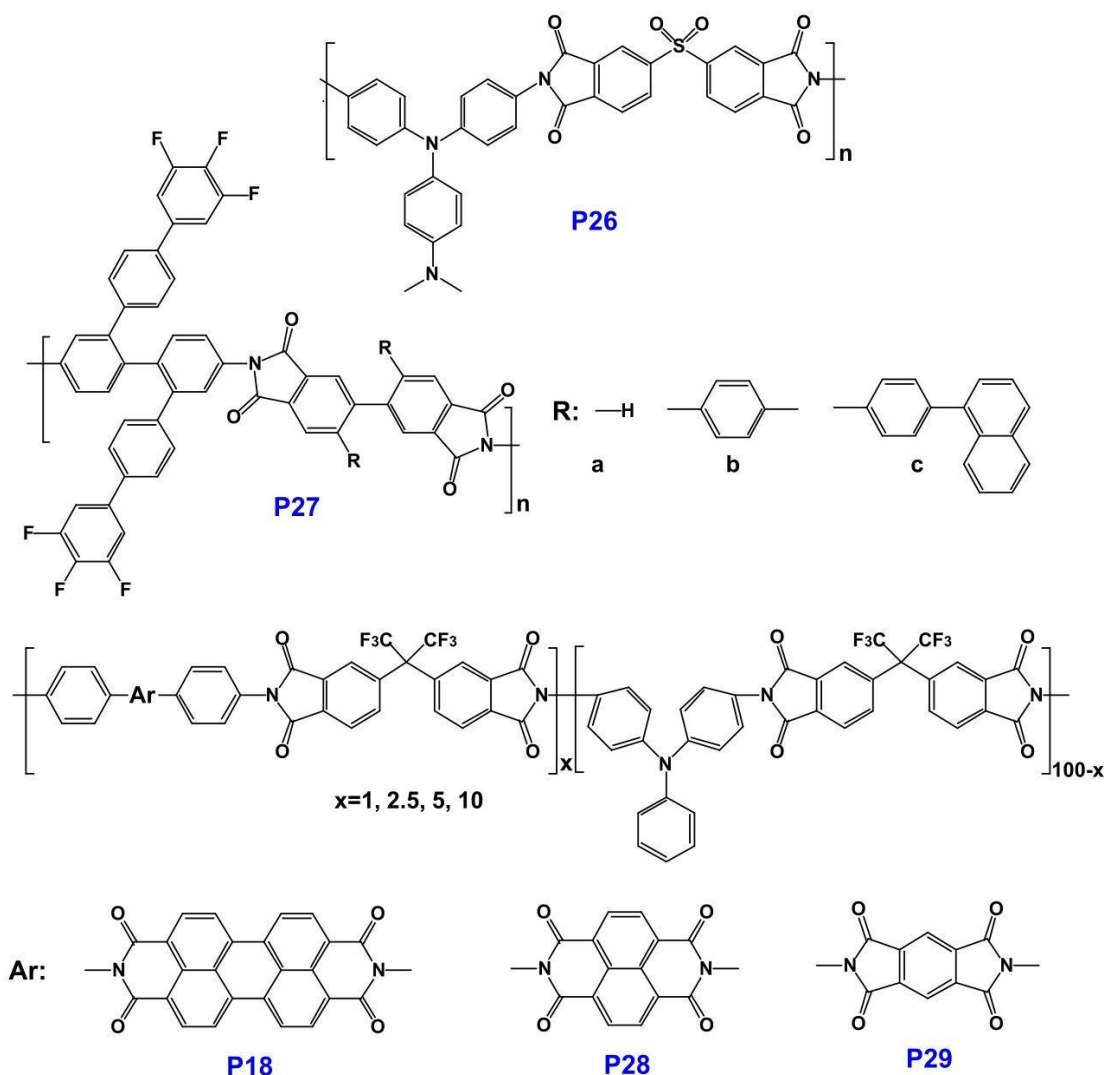


Схема 5. Структурные формулы полиимидов **P26-P29**

Аналогичным образом, путём вариации структуры переносящих дырки пendants групп были синтезированы 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 широким окном памяти (до 10^{11}) [51].

1.4.2. 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. Полимеры **P9** и **P10** (схема 2), содержащие 2,7-бис(фениленсульфанил)тиантрен (АРТТ) и 4,4'-тио-бис(п-фениленсульфанил) (SDA) части в основной цепи полимеров, были синтезированы в качестве материалов для запоминающих устройств [52]. Запоминающие устройства с конфигурацией ИТО/ПИ/Al показали характеристики энергонезависимой Flash-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 АРТТ/3SDA и 6FDA фрагментами может быть использован для объяснения характеристик памяти этих полимеров. Высокие дипольные моменты полимеров **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 вернуть ЗУ в выключенное состояние, что приводит к Flash-поведению ЗУ.

Полимер **P26** (схема 5) с трифениламиновой группой в основной цепи ПИ демонстрирует поведение перезаписываемой памяти в устройстве Al/**P26**/Al типа [48]. Исходное состояние OFF может быть переключено в состояние 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».

1.4.3. Электроноакцепторные пendentные группы

Новую серию ароматических ПИ **P27a-c** [82] синтезировали по двухстадийной схеме из диангида тетракарбоновой кислоты и 2,2'-бис[4'-(3'',4'',5''-трифторфенил)фенил]-4,4'-бифенилдиамина. Полученные полимеры проявляют превосходную растворимость в органических растворителях и хорошие термические свойства. В этом исследовании каждое повторяющееся звено полимеров содержало на двух имидных кольцах разные арильные пendentные группы, которые могли иметь электрические поляризационные

характеристики. Арильные пendants группы являются донорами электронов и, вероятно, действуют как нуклеофильные центры, тогда как электроноакцепторные имидные кольца, по-видимому, работают 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 Flash-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 фталимидными фрагментами 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 путём изменения природы акцептора электронов, что может значительно повлиять на характеристики памяти.

ЗУ на основе сополимеров ПИ, **P18**, **P28** и **P29** [78], полученных путём варьирования соотношения акцепторных единиц (перилентетракарбоксихидиимида (PTI), нафталинтетракарбоксихидиимида (NTI) и бензентетракарбоксихидиимида (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 ВТИ, создается большой энергетический барьер, который предотвращает попадание дырок из Al-электрода в полимер, что приводит к WORM поведению при высокой концентрации ВТИ в составе сополимера. Исследование также показало, что состав акцепторного фрагмента с разной длиной сопряжения существенно влияет на характеристики памяти донорно-акцепторных сополимеров.

1.5. 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 являются фотоинициаторами полимеризации [84–86]. Производные ТК обладают антибактериальной активностью [87] и используются для лечения инфекционных заболеваний [88]. Первая стадия ЭХВ 2-метил-9H-тиоксантен-9-он (Th(O)S) и его S-оксидных производных 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 b), обладающий наиболее низким потенциалом ЭХВ, который не окисляется в доступной для ЦВА области потенциалов.

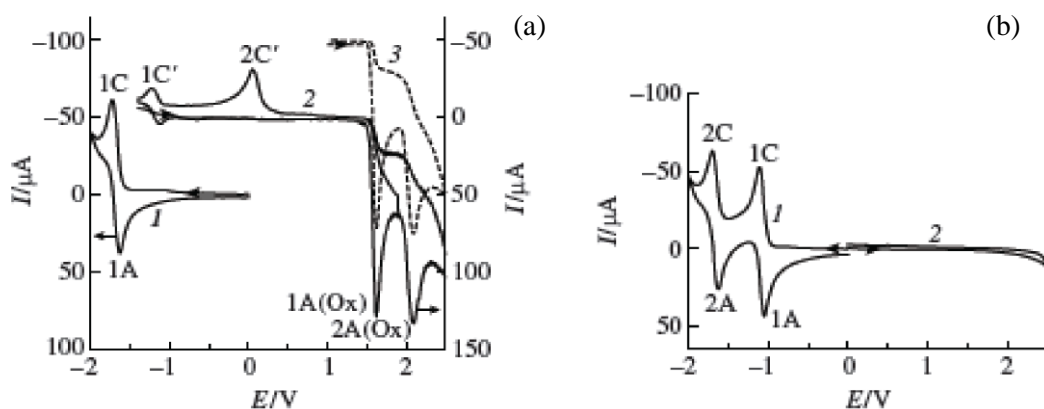
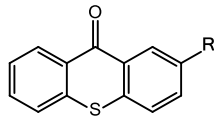
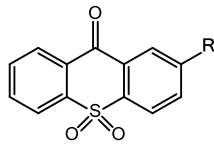


Рисунок 5. Циклические вольтамперограммы электрохимического восстановления (1) и окисления (2) соединений типа Th(O)S (a), Th(O)SO₂ (b) на Pt-электроде в MeCN отн. НКЭ ($\nu = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) [89]. Пунктирной линией показан результат математического моделирования вольтамперных кривых процессов электрохимического окисления **1** (R = Me).

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

| Соединение | R | E_p^{1C} , В | E_p^{2C} , В | E_p^{1A} , В | E_p^{2A} , В | E_p^{3A} , 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 | — | — | — |

^aна Pt-электроде, отн. НКЭ, скорость развертки потенциала 0.1 В/с, по данным работы [89]

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;
- обратимый характер электрохимического восстановления необходим/желателен 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.

1.6. Заключение

Основная проблема при разработке запоминающих устройств на полимерной основе заключается в поиске оптимальных электроактивных полимерных структур с пendantsкими группами разного строения. При разработке ЗУ на полимерной основе необходимо подобрать пendantsкие группы, которые будут обладать набором подходящих характеристик, так как эти характеристики будут влиять на работу ЗУ. Электрохимические свойства пendantsких 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 её перегреву и нестабильности работы. Пendantsкие группы должны обладать обратимостью по отношению к переносу электрона. Устойчивость одноэлектронно-восстановленной формы пendantsких групп обеспечивает более стабильную работу в циклах запись-чтение-стирание в устройствах памяти. Важной задачей является также установление взаимосвязи между химической структурой пendantsких 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. 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 пendantsких групп дает возможность тонкой настройки их электронных свойств и придания растворимости в органических растворителях. Путём 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 халькогенсодержащих соединений тиоксантенонового ряда, а также их свойств в составе мономеров показало, что данные соединения могут быть эффективными пendantsными 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 тиоксантеноновыми 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 к.х.н. Оськиной И.А. по методикам, разработанным в ходе выполнения проекта РФФИ (проект 18-03-00596, рук. д.х.н. Шундрин Л.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 мМ), 4,4'-(гексафторизопропилиден) дифталевый ангидрид 6FDA (Aldrich; 0.444 г, 0.1 мМ) и 3 мл N,N-диметилацетамида (ДМАц) помещали в трёхгорлую 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 путём повторного переосаждения из ДМАц в этанол, промыванием этанолом и водой и сушкой, как описано выше.

Элементный анализ:

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

PI 2: рассчитано для $(C_{45}H_{23}F_6N_3O_7S)_n$ (%): С, 62.57, Н, 2.68, F, 13.20, N, 4.86, O, 12.97, S, 3.71, найдено (%): С, 62.71, Н, 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 (99.9999%). Образцы (3-5 мг) помещали в Al или Pt тигли ($V = 25$ мкл, $d = 6$ мм) с пробитой крышкой и нагревали со скоростью нагрева $10^\circ C/мин$ в инертной (He) или окислительной атмосфере (He: $O_2/80:20$). 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 $40^\circ C$ 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, продутых аргоном для удаления растворенного кислорода. В качестве фонового электролита использовался – 0.1 М раствор Et_4NClO_4 или 0.1 М Bu_4NClO_4 . Измерения проводили на потенциостате PG 310 USB (НЕКА Elektronik GmbH, Германия) в стандартной электрохимической ячейке объемом раствора 5 мл, подключенной к потенциостату по трёхэлектродной 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. Потенциалы пиков указаны относительно НКЭ. В зависимости от типа измерений использовалась треугольная или трапециевидная развертка потенциала. Скорости развертки составляли 0.1–1.1 В/с.

Цифровое моделирование ЦВА **1с** 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 плёнок **PI 1-4** проводили по той же методике, как и вольтамперометрические измерения в растворах, но в качестве рабочего электрода использовали Pt дисковый электрод, модифицированный тонкой плёнкой полимера. Модификацию электрода осуществляли по следующей методике. На поверхность рабочего дискового электрода наносили 5 мкл 1% раствора полиимида в ДМАц. Затем рабочий электрод помещали в мини-центрифугу, оснащённую 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 нанесённым тонким слоем ПИ извлекали и использовали для измерений ЦВА. Активное сопротивление ячейки с рабочими электродами, модифицированными ПИ, измеряли с помощью измерителя импеданса INSTЕК (рабочая частота 2 кГц) при 298 К.

2.4.3. Очистка растворителей для электрохимических исследований и спектроскопии ЭПР

ДМФ для электрохимических исследований и получения анион-радикалов очищали по стандартной методике, описанной в [91]. MeCN очищали 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 и 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** измеряли на спектрометре ELEXSYS E-540 (X-диапазон, рабочая частота ~ 9.87 ГГц, мощность 20 мВт, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 0.006 мТл) оснащённом высокочастотным цилиндрическим резонатором ER4119HS. Измерения проводили в стационарном потенциостатическом режиме ЭХВ на соответствующих потенциалах первых пиков при 295 К в анаэробных условиях. Для ЭПР измерений использовали электрохимическую ячейку, оснащённую Pt-рабочим электродом и Pt-вспомогательным электродом. Капиллярную часть ячейки с рабочим электродом помещали 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 [92] 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 плёнок

Исследования электрохромных свойств полиимидов проводили в спектроэлектрохимической ячейке собственной разработки на основе коммерческой кварцевой UV-Vis кюветы (прил. рис. п 3). Ячейка была оборудована рабочим электродом прямоугольной формы из ИТО-стекла ($S = 3.5$ см²), серебряным псевдо-электродом сравнения, а вспомогательным электродом служил Pt проволочный электрод прямоугольной формы, допускающий беспрепятственный ход луча. В ячейке имелось отверстие для барботирования раствора аргоном с помощью иглы от шприца. Ячейка подключалась к потенциостату (Ellins, Россия) по трёхэлектродной схеме и помещалась в UV-Vis-NIR спектрофотометр (HP Vectra VL), снабженный диодной матрицей и синхронизированный с потенциостатом.

Слой плёнки ПИ готовили путём 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 М Et₄NClO₄) в режиме ступенчатой развертки потенциала. Задержка потенциальной ступеньки составляла 10 секунд. Спектр UV-Vis-NIR плёнки ПИ измеряли в конце интервала временной задержки потенциала на каждом шаге развертки.

2.6.1.1. Спектроэлектрохимическая ячейка с оптически прозрачным электродом

Основные элементы конструкции спектроэлектрохимической ячейки для проведения исследований в условиях диффузионного контроля, 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 AP 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

Трёхмерные спектроэлектрохимические измерения соединений **1**, **2** (0.72 mM растворы в MeCN) проводили при 295 К. Использовали спектроэлектрохимическую ячейку TSC с объемом раствора 0.5 мл и длиной оптического пути 1.6 мм, снабженную Pt-сетчатым рабочим электродом и хлорсеребряным псевдо-электродом сравнения (Ag/AgCl). В качестве фонового электролита использовали Et₄NClO₄ (0.1 М в MeCN). Все подготовительные работы с ячейкой проводили 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 трёхэлектродной 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 измерены в дифференциальной форме: $[(D - D_{\text{blank}}) / D_{\text{blank}}] \cdot 100$ (%), 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. Рабочий объем спектроэлектрохимической ячейки ($V = 2 \cdot 10^{-4}$ дм³) рассчитывался как разность между объемом рабочего пространства ячейки и объемом сетчатого электрода.

2.6.3. Измерения коэффициентов экстинкции методом с применением ОПЭ

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

Перед началом кинетического эксперимента проводили контрольный ЦВА-эксперимент с использованием тестового Pt- электрода для определения оптимальных потенциалов электролиза. Кинетические эксперименты на ОПЭ проводили с использованием оптически прозрачного ИТО-электрода в качестве рабочего, в потенциостатическом режиме при выбранном потенциале электролиза. Кинетические измерения осуществляли 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 слоёв электроактивных ПИ на Si и ИТО подложки

Первым этапом изготовления массива модельных ячеек резистивной памяти было нанесение тонкого активного слоя ПИ на соответствующую подложку. Плёнки 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. п 5). В центральную часть камеры помещали и закрепляли кремниевую или ИТО- платформу, причем Si-платформу предварительно обрабатывали 10% раствором HF для удаления оксидной плёнки. На планарную сторону Si-пластины (или ИТО-платформы) по её центру наносили 50 мкл 1% раствора PI 1-4 в гексафторизопропанол (ГФИП). 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 помещали в виде капель по периферии пластины в пространство между краем пластины и стенкой камеры. Камеру герметично закрывали плоской полипропиленовой крышкой и выдерживали 2 мин, что, в силу летучести ГФИП, было достаточно для создания атмосферы, насыщенной парами растворителя. Центрифугирование проводили при 800-1000 об/мин в течение 60 с. Далее образец выдерживали в закрытом состоянии в течение 2 минут, после чего камеру открывали, а пластину с нанесённым слоем полимера сушили при 298 К и давлении 10^{-2} мм.рт.ст. в течение суток. Контроль толщины получившихся плёнок осуществляли с помощью метода спектральной эллипсометрии.

2.7.2. Спектральная эллипсометрия

Оптические свойства органических плёнок, 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 [93]. Измерение спектральных зависимостей эллипсометрических углов $\Psi(E)$, $\Delta(E)$ проводилось в центре кремниевой пластины по четырёхзонной методике с усреднением по всем зонам, при этом диаметр светового луча не превышал ~ 3 мм². Спектры $\Psi(E)$, $\Delta(E)$ измерены при трёх 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 – $\alpha(E_i)$ осуществляли в соответствии с простой однослойной моделью отражающей системы: среда – плёнка – подложка для каждой точки спектра E_i независимо

при использовании трёх пар значений $\Psi(E_i)$, $\Delta(E_i)$ для $\phi_0 = 50, 60, 70^\circ$ [94]. Толщину плёнок при этом определяли предварительно в области прозрачности плёнок ($\alpha = 0$) при $E = 1.96$ нм. Методика эллипсометрических измерений и расчетов подробно описана в работе [95].

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 ITO-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 [96]. Для описания растворителя использовалась модель PCM. Для всех рассчитанных 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]-9*H*-тиоксантен-9-она, его S-оксидных производных и получение 2-[бис(4-аминофенил)аминометил]-9*H*-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 пendantsных групп, которые определяют работу будущего устройства памяти. В связи с этим пendantsные группы полиимидов должны сочетать в себе несколько важных свойств. Во-первых, они должны иметь высокую термическую стабильность, 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 пendantsными карбазольными и трифениламиновыми группами (>2.0 В) [100, 101], приводят к высоким токам в ON-состоянии [99]. Обратимость по отношению к переносу электрона также является желательным требованием для пendantsных 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 ЭХВ в MeCN. Первая ступень их ЭХВ представляет собой одноэлектронный обратимый процесс. Потенциалы первого пика ЭХВ 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она, его S-оксидных и S,S-диоксидных производных соответственно равны -1.70, -1.24, -1.12 В (относительно НКЭ). Показано, что соответствующие AP, образующиеся в результате одноэлектронного переноса, имеют длительное время жизни в растворе [89].

Было сделано предположение, что производные 9*H*-тиоксантен-9-она могут быть эффективными пendantsными 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 пendantsных 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(4-нитрофенил)аминометил]-9*H*-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 пendantsными группами в π -сопряжении с полимерной цепью соответствующие мономеры могут быть получены одnoreакторным синтезом динитродифениламиноаренов путём реакции аминоароматических соединений с 4-фторнитробензолом и последующим региоселективным восстановлением нитрогруппы (-NO₂) до аминогруппы (-NH₂) на Pd/C катализаторе [99]. Мономеры на основе производных бифенилдиамина с сопряженными пendantsными группами могут быть синтезированы реакцией сочетания Сузуки, из исходного диаминодибромдифенила [100]. Для полиимидов, в которых не должно быть сопряжения между окислительно-восстановительными группами и основной цепью, необходимо ввести линкер между ароматическими системами диаминоаренов и пendantsными группами. В нашем случае в качестве линкера выступал -CH₂- 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 тиоксантен-9-онов не сопряжена с динитродифениламиновым фрагментом благодаря -CH₂- 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 S-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 K₂CO₃ [101] и соответствующих 2-бромметил 9*H*-тиоксантен-9-онов с 4,4'-динитродифениламино 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 см⁻¹.

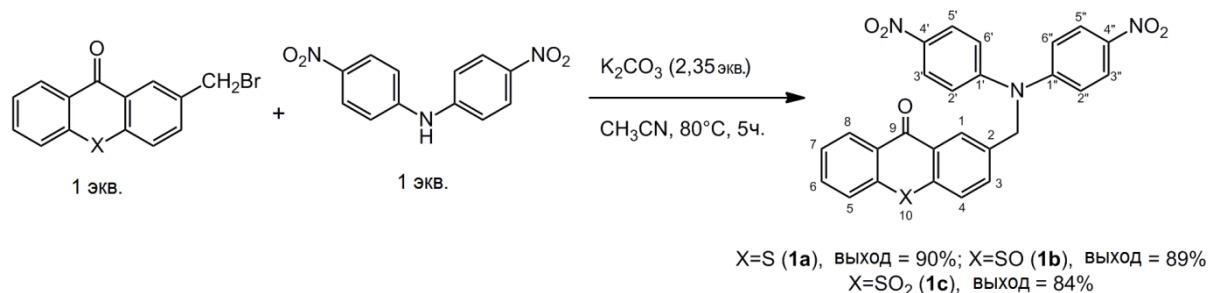


Схема 3.1. Синтез 2-[бис(4-нитрофенил) аминометил]-9H-тиоксантен-9-онов **1a-c**.

Чтобы определить оптимальный способ региоселективного восстановления нитрогрупп -NO₂ до аминогрупп -NH₂ без восстановления тиоксантен-9-она, SO, SO₂-фрагментов, были протестированы две восстановительные системы: на основе Zn в уксусной кислоте и гидразин гидрат с Pd/C катализатором в MeCN. Восстановление соединений **1a, b** системой на основе цинка привело к гидродеоксигенации группы C=O в тиоксантен-9-оновых фрагментах вместе с восстановлением нитрогрупп до NH₂-групп. В результате образовывались диамины **2c, d** (схема 3.2) с характерными частотами валентных колебаний N-H-связей (3300 и 3400 см⁻¹) в соответствующих ИК-спектрах, типичных для первичных аминогрупп.

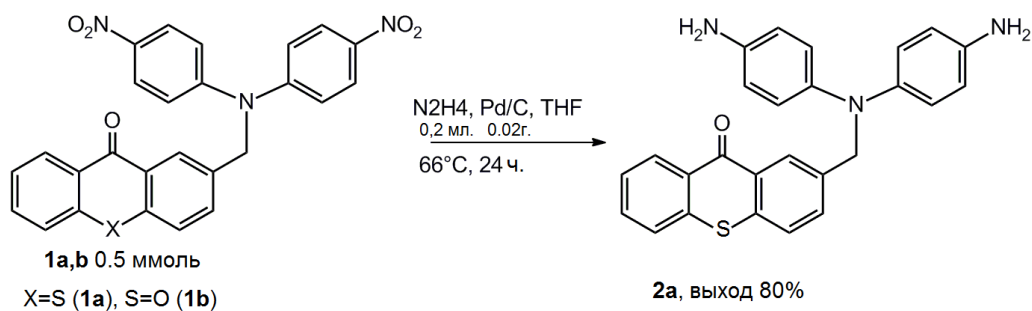
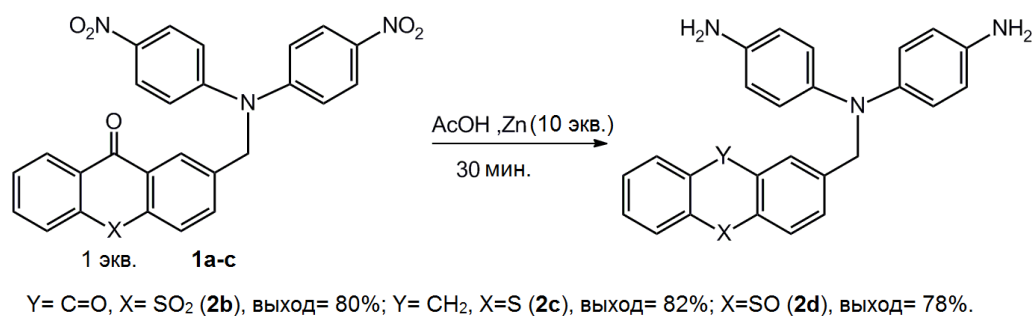


Схема 3.2. Синтез 2-[бис(4-аминофенил)аминометил]-9H-тиоксантен-9-онов **2a,b** и соответствующих диаминов с восстановленным тиоксантеноновым циклом **2c,d**. Нумерация атомов C в соединениях **2a-d** такая же, как для соединений **1a-c** (схема 3.1).

Восстановление **1c** в тех же условиях привело к образованию 2-[бис(4-аминофенил)аминометил]-9*H*-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]-9*H*-тиоксантен-9-он) был получен Pd/C-катализируемым восстановлением 2-[бис(4-нитрофенил)аминометил]-9*H*-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]-9*H*-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-9*H*-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 динитросоединений **1a-c** состоят из двух несопряженных фрагментов: динитродифениламинового и тиоксантенового, соединенных -CH₂- 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 AP (прил. рис. п 6, 7). Потенциал первого пика ЭХВ 2-метил-тиоксантен-9-она (прекурсора пendantsкой группы) в MeCN имеет более отрицательное значение и составляет -1.70 В [89]. Увеличение степени окисления серы в S-оксидах 2-метил-9*H*-тиоксантен-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 контролируемыми диффузией пиками восстановления ($I^{1C} \cdot v^{1/2} = \text{const}$, v - скорость развертки потенциала).

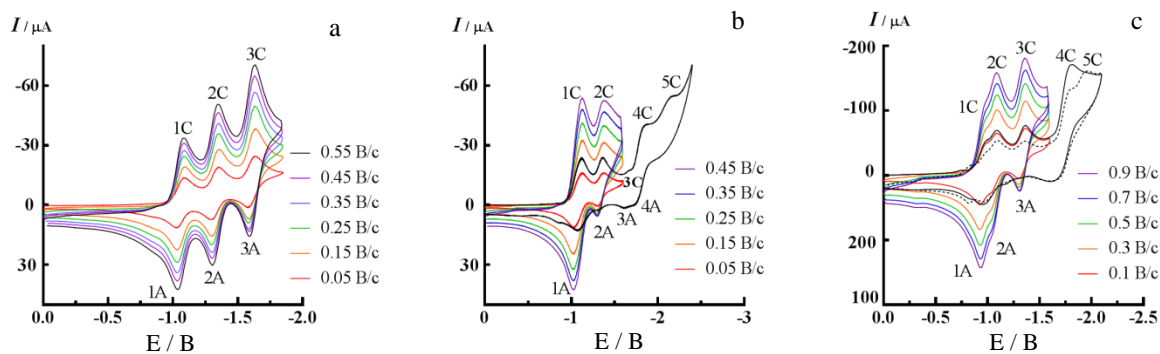


Рисунок 3.1. ЦВА **1a** в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.9$ В(а), ЦВА **1b** в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.4$ В (первый цикл, черная кривая) и в области потенциалов $0 > E > -1.7$ В при различных скоростях развертки (v , обозначены цветом) (б), ЦВА **1c** в ДМФ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

Сравнение наблюдаемых потенциалов пиков ЭХВ 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.

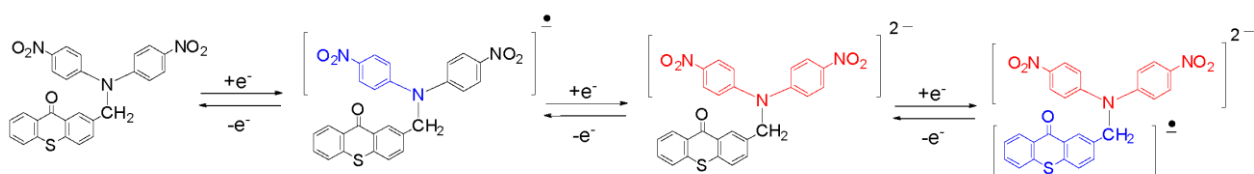


Схема 3.3. Механизм электрохимического восстановления соединения **1a**. Синим цветом обозначен анион-радикальный фрагмент, красным цветом – дианионный фрагмент.

В общем случае двухфрагментные соединения **1a-2b** для простоты могут быть представлены общей формулой $[\text{A}-\text{B}]$, где символ **A** обозначает 4,4'-динитродифениламиноновый фрагмент (для **1a-c**) или 4,4'-диаминодифениламиноновый (для **2a, b**), а символом **B** обозначены фрагменты тиоксантенового ряда. Символ « \leftrightarrow » обозначает метиленовую связь.

ЭХВ соединения **1a** в MeCN характеризуется 4 пиками. Пик 1С' квазиобратим, пики 1С, 2С одноэлектронны и обратимы (прил. рис. п 8). При ЭХВ соединения **1a** в MeCN пик 3С, 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 3С 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 NO₂ с последующим известным и описанным в литературе механизмом многоэлектронного ЭХВ нитробензолов [102].

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 1С-1А 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 2С является одноэлектронным. Пиковое значение потенциала E^{2C} близко к соответствующему значению в ЦВА соединения **1a** (табл. 3.1). Таким образом, этот пик связан с переносом второго электрона на динитродифениламиновый фрагмент с образованием частиц типа $[A^{2-}-B^{\bullet}]$. Пики 3С, 4С, 5С относятся к последующим электрохимическим превращениям частиц типа $[A^{2-}-B^{\bullet}]$ и детально не исследовались. Отметим только, что дополнительная обратимая волна 1'С-1'А ($E^{1C} = -0.88 \text{ В}$, $E^{1A} = -0.82 \text{ В}$) 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 b).

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 |
| E_p^{iC} | $i = 1$ | | | -1.13 ^c | | -0.99 | | | | | |
| | $i = 2$ | -1.08 | -1.10 | -1.37 | -1.18 ^c | -1.09 | -1.01 | | | | |
| | $i = 3$ | -1.35 | -1.36 | -1.67 | -1.38 | -1.36 | -1.11 ^c | -1.63 | -1.68 | -1.05 | -1.08 |
| | $i = 4$ | -1.64 | -1.66 ^d | -1.87 ^b | -1.73 ^b | -1.77 ^b | -1.35 | | | -1.68 | -1.71 |
| | $i = 5$ | | | -2.16 ^b | | -1.95 ^b | -1.73 ^b | | | | |
| E_p^{iA} | $i = 1$ | | | -1.02 | -1.04 | -0.93 | -0.96 ^c | | | | |
| | $i = 2$ | -1.03 | -1.02 | -1.30 | -1.30 | -1.03 | -1.05 | | | -0.96 | -0.98 |
| | $i = 3$ | -1.29 | -1.26 | -1.63 ^b | -1.30 | -1.30 | -1.29 | -1.57 | -1.62 | -1.62 | -1.64 |
| | $i = 4$ | -1.58 | -1.60 ^d | -1.74 ^b | - | -1.69 | - | | | | |
| | $i = 5$ | | | | | | | | | | |

[a] Отн. НКЭ на Pt рабочем электроде, скорость развертки $v = 0.1 \text{ В/с}$. [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 c). В отличие от ЭХВ **1b**, пики 1С, 2С не полностью перекрываются на ЦВА соединения **1c** (рис. 3.1 c) и связаны с последовательными процессами одноэлектронного переноса. Поскольку потенциал первого пика ЭХВ 2-метил-9H-тиоксантен-9-он сульфона [89] менее отрицателен, чем

соответствующий потенциал пика на ЦВА 4,4'-динитродифениламина (прил. рис. п 6), пик 1С был отнесён к одноэлектронному переносу на фрагмент $\text{Th}(\text{O})\text{SO}_2$, 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 $[\text{A}^{2-}-\text{B}^{\bullet}]$ приводит к его необратимому распаду с последующим ЭХВ продуктов, что связано с пиками 4С, 5С (рис. 3.1 с).

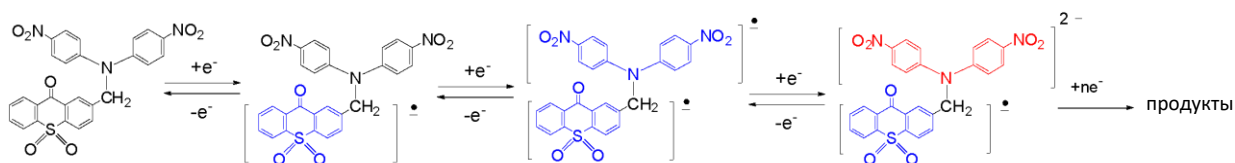


Схема 3.4. Механизм электрохимического восстановления **1c** в ДМФ. (Синим цветом- обозначен анион-радикальный фрагмент, красным цветом- дианионный фрагмент.)

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 трёх процессов ЭХВ были доказаны путём моделирования ЦВА **1c** в MeCN в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.5$ В (прил. рис. п 10 b, с; 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, с). Ранее было показано, что ЭХВ сульфоксида 2-метил-9Н-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 плёнки вследствие 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 путём изменения формы развертки потенциала с треугольной на трапециевидную с задержкой 10 с при потенциале E^{3C} (рис. 3.2 c, d). Лишь в этом случае наблюдались обратимые пики 1С, 1А, 2С, 2А, характерные для ЕЕ-процесса ЭХВ **2b**. Природа дополнительных пиков 2'С и 2'А (рис. 3.2 c) подробно не исследовалась. Заметим, что пик 2'А пропадает при увеличении скорости развертки потенциала ($v > 0.7$ В/с, рис. 3.2 c). Напротив, токи пиков 2А, 2С 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 плёнки, которая пассивирует поверхность рабочего электрода и препятствует переносу второго электрона на $Th(O)SO_2$ фрагмент в первом цикле развертки потенциала. Отметим, что соединение **2b** подвергается легкому 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 3С, наблюдаемый на соответствующей ЦВА во время ЭХВ **2b** (рис. 3.2 b), вероятно, связан с процессами, приводящими к разложению полимерной плёнки. В результате, во втором и следующих циклах развертки потенциала, становится заметным обратимый перенос электрона на фрагмент $Th(O)SO_2$ (пики на ЦВА 1С-1А). Задержка развертки потенциала при E^{3C} ускоряет распад полимерной плёнки. Таким образом, становится возможным последующий перенос двух электронов (ЕЕ-процесс) (рис. 3.2 c, d).

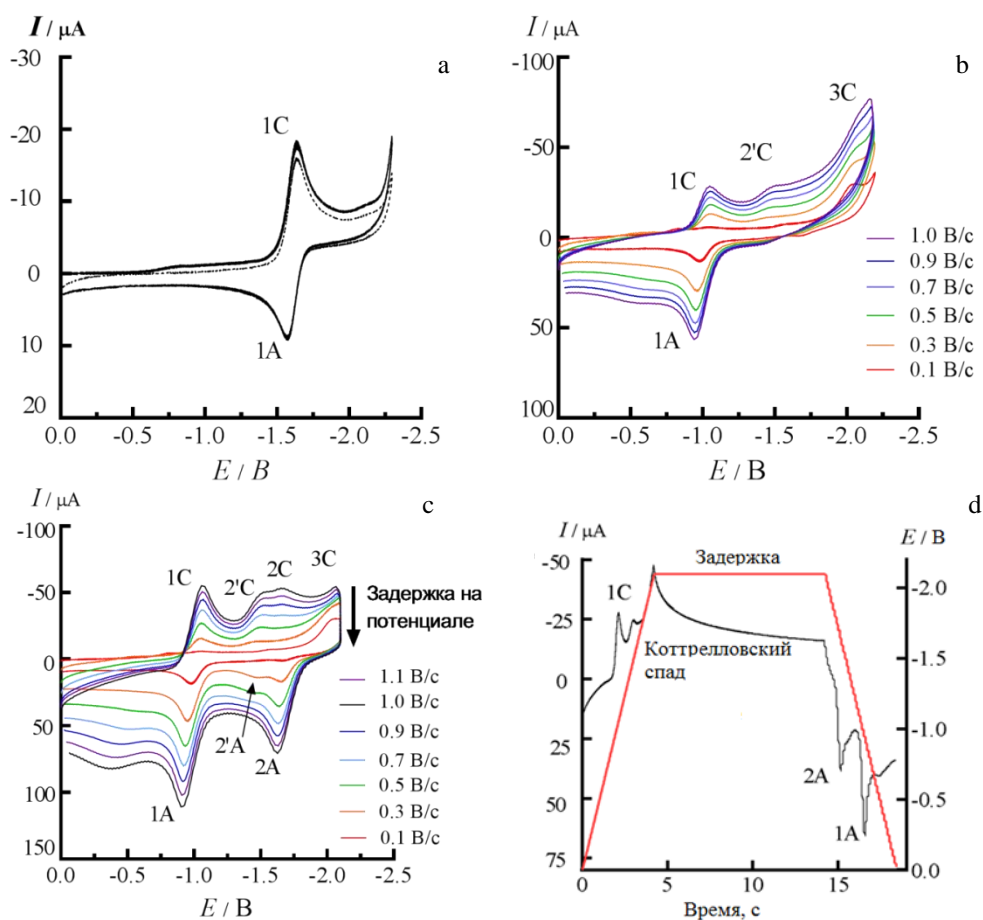


Рисунок 3.2. ЦВА соединения **2a** в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.4$ В ($v = 0.1$ В/с) (а), ЦВА соединения **2b** в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.3$ В при различных скоростях развертки потенциала (б), ЦВА соединения **2b** в ДМФ с задержкой 10 секунд на потенциале пика E_p^{3C} (с), пример временной зависимости вольтамперограммы (черная кривая) и потенциала (красные линии) соединения **2b** ($v = 0.5$ В/с) с задержкой 10 секунд на потенциале пика E_p^{3C} (д).

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

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

3.4. Анион радикалы соединений **1a-c, 2a,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.

Динитродифениламиноый фрагмент соединения **1a** характеризуется более высокой электроноакцепторной способностью, чем фрагмент Th(O)S [89] (схема 3.3, прил. рис. п 6). Это означает, что можно ожидать появление спектра ЭПР AP **1a** [$A^{\bullet}-B$] типа при стационарном ЭХВ **1a** на потенциале первого пика. Действительно, анализ сверхтонкой структуры (СТС) спектра ЭПР AP **1a** в ДМФ (рис. 3.3 а, табл. 3.2) указывает на образование частиц типа [$A^{\bullet}-B$], но с локализацией неспаренного электрона на одной нитробензольной субъединице динитродифениламино-фрагмента, как показано на схеме 3.3. Анализ спектра ЭПР AP **1a** в MeCN (рис. 3.3 b, 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 AP типов [$A^{\bullet}-B$] и [$A^{2-}-B^{\bullet}$] в квазистационарных концентрациях при стационарном электролизе (рис. 3.3 b).

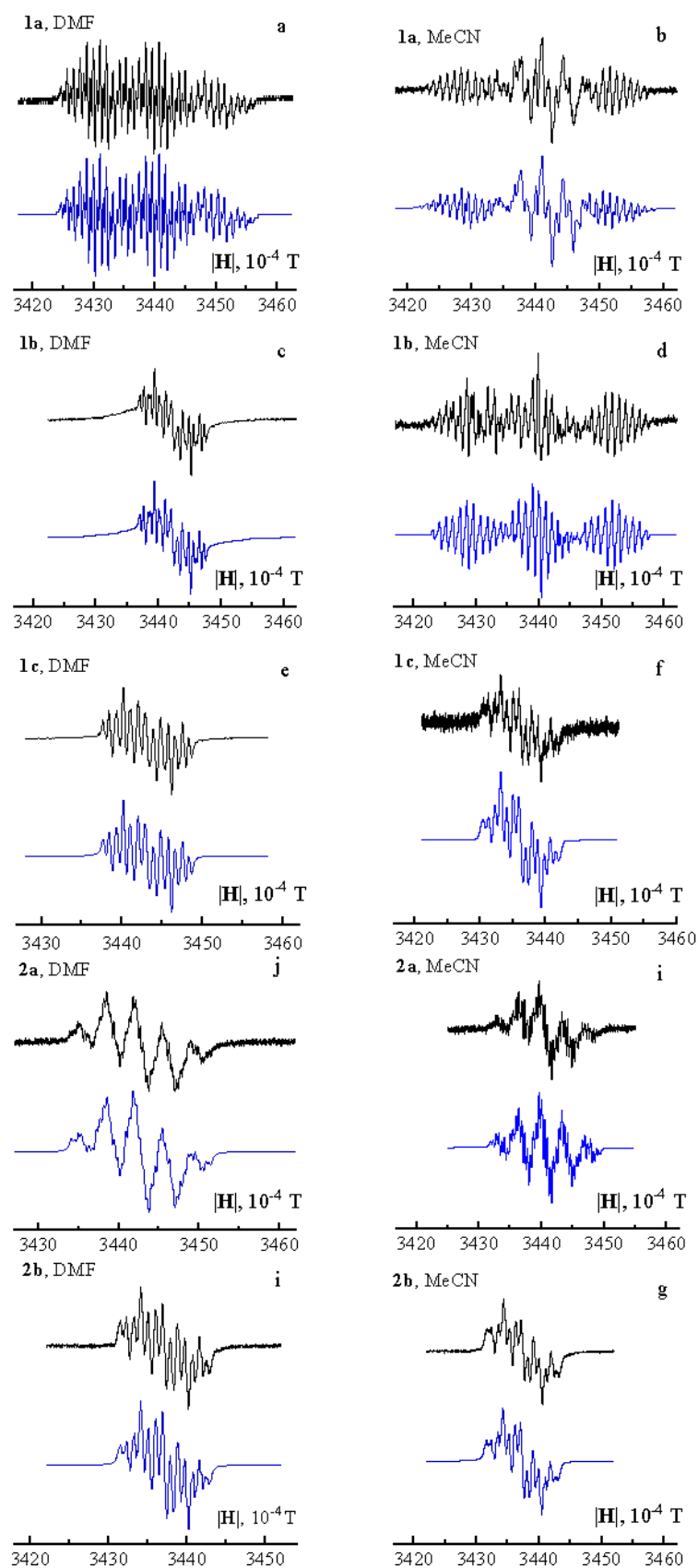


Рисунок 3.3. Спектры ЭПР АР соединений **1a-c**, **2a,b** полученные при стационарном электролизе на потенциале первого восстановительного пика в ДМФ и MeCN.(эксперимент-черный цвет, численная реконструкция-синий цвет).

Наблюдаемая СТС только для одного фрагмента НБ в обоих случаях указывает на то, что второй фрагмент НБ «выключен» из сопряжения внутри динитродифениламинового фрагмента AP **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 AP **1a** (рис. 3.4 а, табл. 3.2).

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

| AP | Эксперимент | | (U)B3LYP/6-31+G*/PCM ^b |
|-----------------------|---|---|---|
| | ДМФ | MeCN | |
| 1a^c | <p>[A⁻-B]: 9.65(N⁴), 0.48(N¹²), 3.26(H^{3',5'}), 1.05(H^{2',6'})</p> <p>[A²⁻-B⁻]: Не наблюдается</p> | <p>[A⁻-B]: 11.08(N⁴), 0.59(N¹²), 3.33 (H^{3',5'}), 1.02(H^{2',6'}), 2.07(2H¹¹)^d;</p> <p>[A²⁻-B⁻]: 3.41(H³), 3.29(H⁶), 3.28(H⁸), 3.16(H¹), 0.97(H⁷), 0.95(2H¹¹)^d, 0.41(H⁵), 0.23(H⁴)</p> | <p>[A⁻-B]: 9.57(N⁴), -0.89(N¹²), -3.96(H^{3',5'})^d, - 1.65(H^{2',6'})^d</p> |
| 1b | <p>[A⁻-B]: Не наблюдается</p> <p>[A-B⁻]: 2.88(H³), 2.62(H⁶), 1.75(H⁸), 1.66(H¹), 0.68(H⁷), 0.06(2H¹¹)^d, 0.64(H⁵), 0.05(H⁴)</p> | <p>[A⁻-B]: 11.62(N⁴), 1.01(N¹²), 3.32(H^{3',5'}), 1.10(H^{2',6'});</p> <p>[A-B⁻]: 3.40(H³), 3.39(H⁶), 2.91(H⁸), 2.90(H¹), 1.29(H⁷), 0.98(2H¹¹)^d, 0.03(H⁵), 0.02(H⁴)</p> | <p>[A⁻-B]: 7.41(N⁴), -1.68(N¹²), -3.40(H^{3',5'})^d, 1.36(H^{2',6'})^d</p> |
| 1c | <p>[A-B⁻]: 2.55(H³), 2.11(H⁶), 1.92(H¹), 1.75(H⁸), 0.98(H⁴), 0.77(H⁵), 0.63(H⁷), 0.10(2H¹¹)^d</p> | <p>[A-B⁻]: 3.01(H³), 2.64(H⁶), 1.85(H¹), 1.83(H⁸), 0.87(H⁴), 0.79(H⁵), 0.16(H⁷), 0.13(2H¹¹)^d</p> | <p>[A-B⁻]: -4.03(H³), -3.10(H⁶), -2.15(H¹), - 2.06(H⁸), 1.40(H⁴), 1.07(H⁵), 0.41(H⁷), 0.25(2H¹¹)^d,</p> |
| 2a | <p>3.64(H⁶), 3.29(H³), 3.15(H¹), 3.09(H⁸), 1.25(H⁷), 0.988(H⁵), 0.82(H⁴), 0.47(2H¹¹)^d</p> | <p>3.73(H⁶), 3.60(H³), 3.29(H¹), 3.12(H⁸), 0.99(H⁷), 0.41(H⁵), 0.33(H⁴), 0.89(2H¹¹)^d</p> | <p>-4.78(H⁶), -4.43(H³), -4.36(H¹), - 4.32(H⁸), 1.67(H⁷), 0.99(H⁵), 0.91(H⁴), -0.67(2H¹¹)^d</p> |
| 2b | <p>2.93(H⁶), 2.75(H³), 1.79(H¹), 1.78(H⁸), 0.78(H⁴), 0.76(H⁷), 0.27(2H¹¹)^d, 0.27(H⁵)</p> | <p>2.88(H⁶), 2.81(H³), 1.89(H¹), 1.87(H⁸), 0.75(H⁴), 0.75(H⁷), 0.29(2H¹¹)^d, 0.27(H⁵)</p> | <p>-3.46(H⁶), -3.15(H³), -2.31(H¹), - 2.28(H⁸), 1.14(H⁴), 0.46(H⁷), - 0.15(aH¹¹)^d, 0.09(H⁵)</p> |

[a] Номера атомов H, N такие же как для атомов C 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⁻-B] частица, MeCN - суперпозиция [A⁻-B] и [A²⁻-B⁻] 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 С-N 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 $[A^{\cdot-}-B]$ и $[A-B^{\cdot-}]$ в MeCN (рис. 3.3 d). При этом в спектре ЭПР АР **1b** в ДМФ наблюдался только частицы типа $[A-B^{\cdot-}]$ (рис. 3.3 c). Расчеты DFT предсказывают АР **1b** только типа $[A^{\cdot-}-B]$ и недооценивают влияние ДМФ на распределение спиновой плотности в тиоксантен-9-он сульфоксидном фрагменте АР (рис. 3.4 b, табл. 3.2).

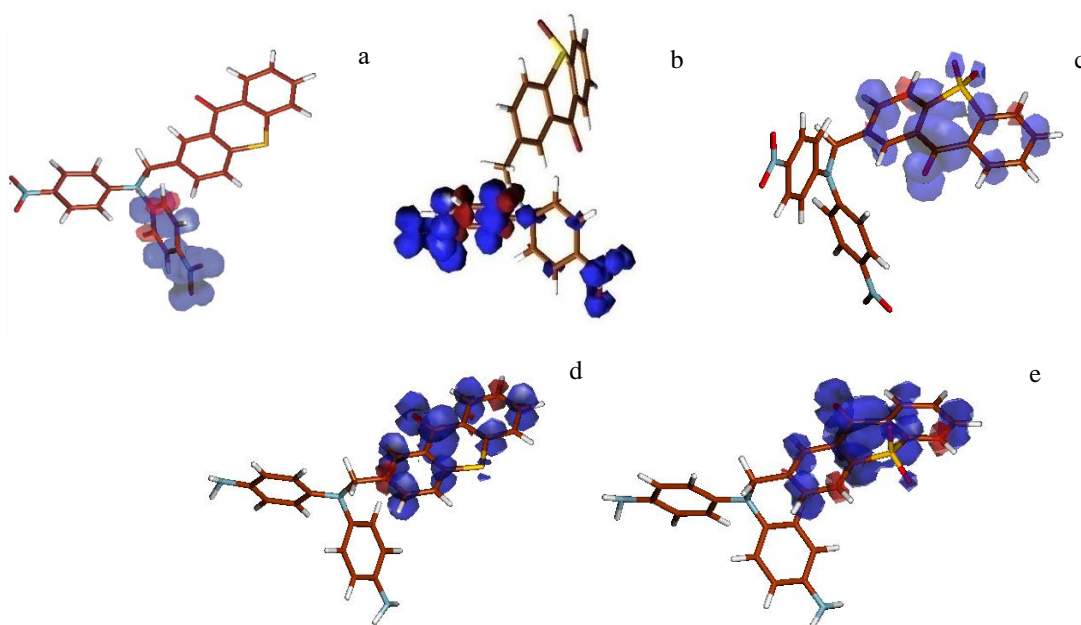


Рисунок 3.4. Рассчитанные методом DFT на уровне (U)B3LYP/6-31+G*/PCM распределения полной спиновой плотности в АР: (а) **1a**, (b) **1b**, (с) **1c**, (d) **2a**, (е) **2b** в их оптимизированных конформациях в растворе. Отрицательная спиновая плотность указана красным цветом.

ЭХВ соединения **1c** как в ДМФ, так и в MeCN приводит к образованию АР типа $[A-B^{\cdot-}]$ (рис. 3.3 e, f). Увеличение потенциала электролиза не влияет на форму сигналов ЭПР, что свидетельствует об образовании АР типов $[A-B^{\cdot-}]$ или $[A^{2-}-B^{\cdot-}]$, которые нельзя различить только по данным ЭПР. Промежуточный АР типа $[A^{\cdot-}-B^{\cdot-}]$ (схема 3.4) не наблюдался, вероятно, из-за интенсивного обмена электронами между заряженной и нейтральной формами соединений. Более сильные электроноакцепторные свойства фрагмента Th(O)SO₂ 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 c, табл. 3.2).

Одноэлектронное ЭХВ соединений **2a,b** привело к образованию соответствующих АР только типа $[A-B^{\cdot-}]$ (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 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 [103–105], присутствие различных пendants или мостиковых групп может привести к снижению термостабильности полимеров из-за более низкой термостойкости этих групп [106]. Поэтому термическое поведение групп Th(O)S, Th(O)SO, Th(O)SO₂ в молекулах **1a-c** было изучено методом термогравиметрии (ТГ) в инертной и окислительной атмосфере (рис. 3.5 a, b). Соединения **2a, b** изучались только в инертной атмосфере (рис. 3.5 c) из-за термической нестабильности NH₂-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 a, 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).

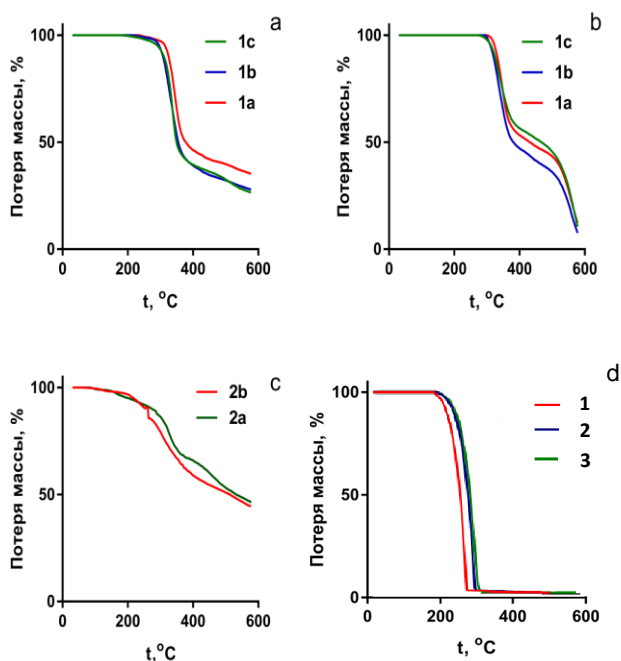


Рисунок 3.5. Кривые ТГ анализа соединений **1a, 1b, 1c**: инертная атмосфера He (a), окислительная атмосфера O₂ (b); ТГ кривые соединений **2a,b** (c); соединений **1,2,3** в атмосфере He (d).

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 **1-3** 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 пendants групп с сохранением исходной химической структуры тиоксантенового 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 [107].

3.6. Заключение к главе 3

Таким образом, были синтезированы новые 2-[бис(4-нитрофенил)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-оны **1a-c** посредством реакции нуклеофильного замещения атома брома 2-бромметил-9*H*-тиоксантен-9-она и его S-оксидных производных на 4,4'-динитродифениламиновою группу в MeCN в присутствии K₂CO₃. Восстановление динитросоединений **1a-c** Zn в AcOH приводит к образованию соответствующих производных 2-[бис(4-аминофенил)аминометил]-9*H*-тиоксантенонов **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]-9*H*-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)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-онов **2a, b** представляет собой обратимые процессы переноса электронов E- и EE-типов, соответственно. AP соединений **2a, b** являются долгоживущими и характеризуются локализацией неспаренного электрона на 9*H*-тиоксантен-9-он-S,S-диоксидном фрагменте .

Соединения **2a, b** являются мономерами для последующего синтеза соответствующих полиимидов с электроактивными пendantsкими 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 9*H*-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 пendantsными группами на основе антрахинона продемонстрировали очень высокую термостабильность и характеристики униполярной энергозависимой DRAM [108] 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 9*H*-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 9*H*-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 тиоксантенового ряда, изложены результаты исследований ключевых свойств этих ПИ, а также описаны особенности морфологии тонких слоёв полимерных плёнок, 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 пendantsными группами Th(O)S (**PI 1**) и Th(O)SO₂ (**PI 2**) проводили двухстадийным методом, включающим получение соответствующих

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

Полиимид на основе диаминодифениламина с такой же структурой цепи, но без пendants групп (**PI 3**) и ПИ с пendants 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).

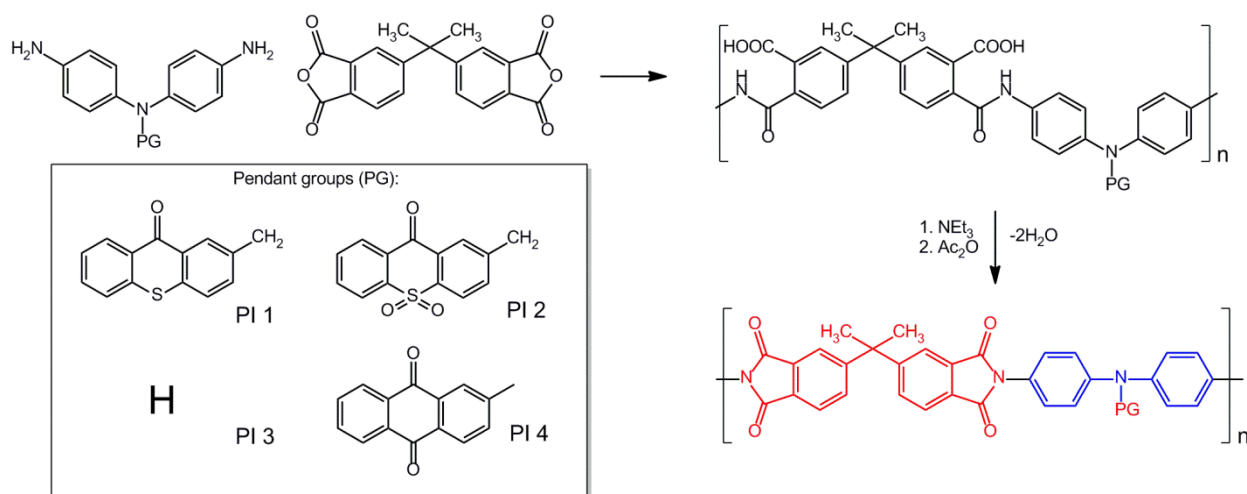


Схема 4.1. Синтез полиимидов. Красным цветом показаны электроноакцепторные фрагменты ПИ, включая пendants группы, синим цветом обозначен электронодонорный фрагмент.

Структуры ПИ были подтверждены соответствующими ИК-спектрами, которые показали характерные частоты асимметричных и симметричных валентных колебаний групп C=O при $1784+2$, $1724+2$ см^{-1} , соответственно, валентных колебаний C-N группы при частоте $1364+7$ см^{-1} и деформационных колебаний группы C=O при $721+7$ см^{-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 плёнок. 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 SO_2 (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 плёнок 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.

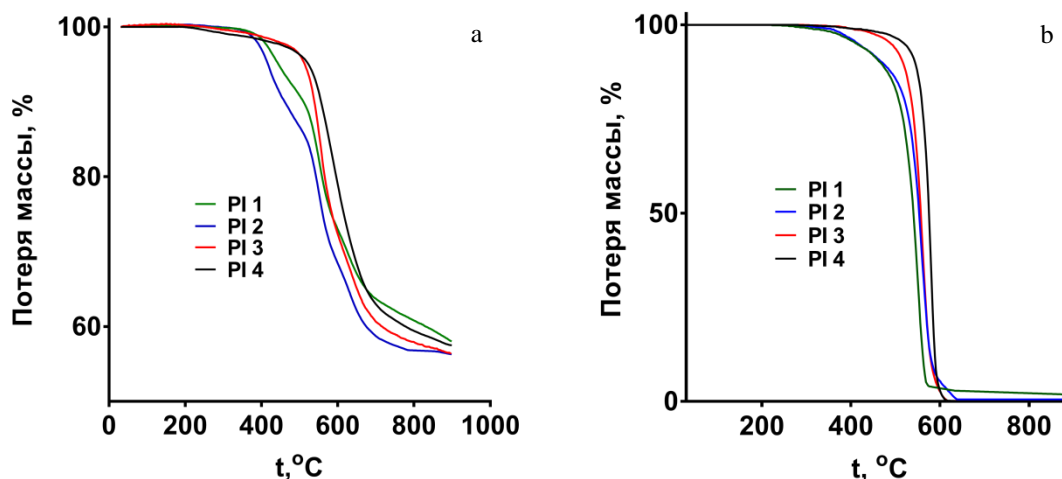


Рисунок 4.2. Термогравиметрический анализ **PI 1-4**: в инертной атмосфере He (a), в окислительной атмосфере He:O₂/80:20 (b).

Термостабильность **PI 4** была максимальной среди исследованных ПИ и оказалась близкой к описанной ранее [79]. Введение пendantsных 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 тioxантеноновыми группами: пendantsная группа, в которой атом серы не связан с атомом кислорода, проявляет более

высокую термостабильность (Глава 3, [109]). Полиимиды **PI 1,2** продемонстрировали достаточную термическую стабильность для использования в технологиях запоминающих устройств на основе полимеров.

4.3. Электрохимические характеристики тонких плёнок полиимидов

Исследования ЭХВ и ЭХО синтезированных ПИ были выполнены методом тонкослойной циклической вольтамперометрии. Для получения тонких слоёв 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 (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.

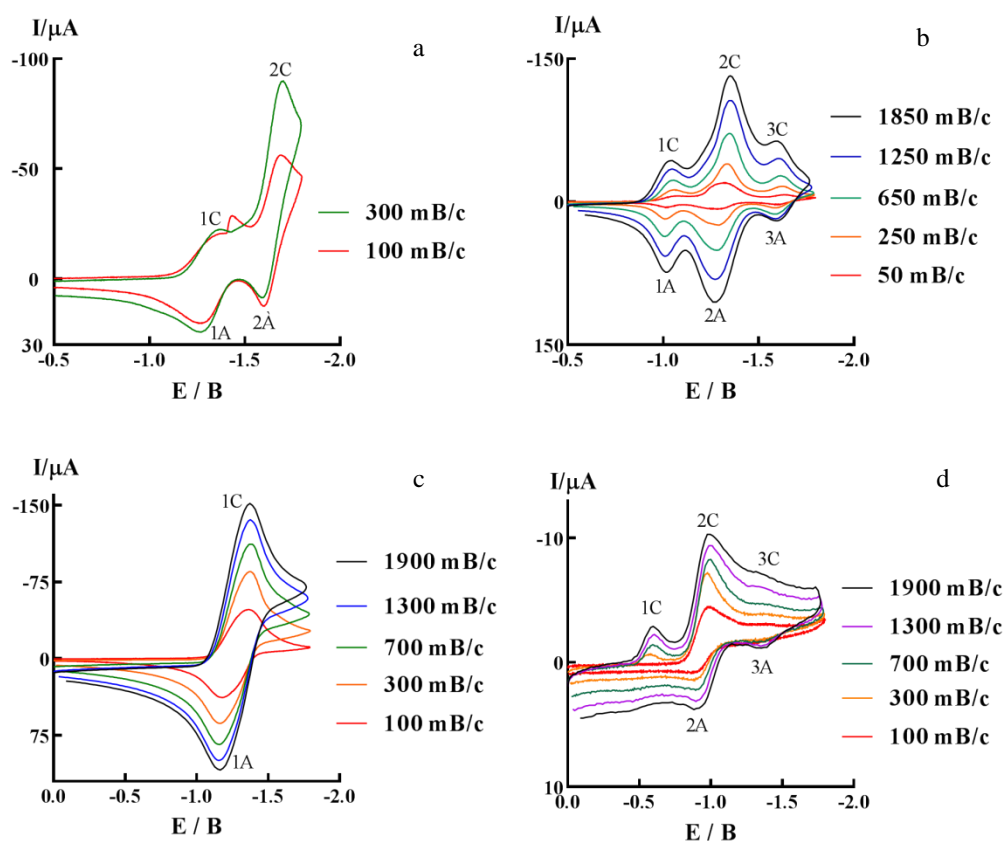


Рисунок 4.3. Вольтамперные кривые ПИ плёнок в MeCN при различных скоростях развертки потенциала (обозначены цветом): (a) **PI 1** ($0 < E < -1.8$ В), (b) **PI 2** ($-0.5 < E < -1.8$ В), (c) **PI 3** ($0 < E < -1.8$ В), (d) **PI 4** ($0 < E < -1.8$ В)

ЦВА плёнки **PI 1** в диапазоне восстановительных потенциалов характеризуется двумя обратимыми волнами (пики 1C-1A, 2C-2A) (рис. 4.3 а), тогда как для плёнки **PI 2** (рис. 4.3 б) наблюдались три обратимые волны. Пики 2C, 2A на ЦВА-кривых плёнки

PI 1 (рис. 4.3 а) связаны с одноэлектронным обратимым переносом на пendantsную группу Th(O)S. Соответствующие потенциалы пиков (табл. 3.1) близки к наблюдаемым пикам в ЦВА **2a** (схема 3.2) [109]. Волны 1С-1А, 3С-3А восстановления плёнки **PI 2** связаны с последовательным переносом двух электронов на Th(O)SO₂ пendantsную группу согласно ЕЕ-процессу ЭХВ соединения **2b** (схема 3.2) [109].

На циклических вольтамперограммах плёнок **PI 1**, **PI 2** наблюдались дополнительные обратимые волны при близких потенциалах (1С-1А для плёнки **PI 1** и 2С-2А для плёнки **PI 2**, рис. 4.3). Поскольку для плёнки **PI 3**, не содержащей в полимерной структуре пendantsных групп, наблюдалась только одна обратимая волна (1С-1А, рис. 4.3 с), то рассматриваемые волны на ЦВА кривых **PI 1** и **PI 2** можно отнести к переносу электронов на электроноакцепторный фрагмент полимерной цепи (схема 4.1). При ЭХВ **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 наблюдались волны, соответствующие двухэлектронному переносу на пиромеллитимидную группу с её переходом в дианионное состояние [110].

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 полувольт (В) ЦВА тонкослойных плёнок **PI 1-4**, и их энергетические уровни НВМО/ВЗМО^b

| ПИ | E_p^{1C} E_p^{1A} | ΔE^1 | $E_{1/2}^1$ | НВМО, эВ | E_p^{2C} E_p^{2C} | 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 НКЭ при скорости развертки $v = 0.1$ В/с. Значение $E_{1/2}$ вычислено по формуле; $E_{1/2}^1 = (E_p^{1c} + E_p^{1a})/2$, символы “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 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 [79].

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

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

Обратимая волна 1C-1A плёнки **PI 4** возникает в результате переноса двух электронов на полимерную цепь и одного электрона на пendantsкую группу антрахинона при очень близких потенциалах. Пики 2C, 2A (рис. 4.3 d) связаны с переходом пendantsкой группы антрахинона в дианионное состояние. Наблюдаемое электрохимическое поведение при ЭХВ плёнки **PI 4** аналогично описанному в работе [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 электроноакцепторными пendantsкими группами (**PI 2,4**), в то время как уровни энергии ВЗМО проявили 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 плёнок **PI 1-3** имеют слабый желтый цвет, а плёнка **PI 4** оранжевого цвета (прил. рис. п 16). Оптические свойства нейтральных плёнок **PI 1-4** показаны в таблице 4.3. 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. 4.3).

Таблица 4.3. Оптические свойства^a 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 |
|-------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 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. $E_g^{\text{Opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$. НВМО^{Opt} - значение уровня энергии НВМО, рассчитанное как разница между уровнем энергии ВЗМО, полученным из данных ЦВА, и E_g^{Opt} .

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

Электрохромные свойства плёнок **PI 1-4** изучены с помощью метода с применением ОПЭ по методике, описанной в Главе 2. Результаты электрохромных измерений плёнок **PI 1-4** в восстановительной и окислительной области потенциалов представлены на рисунках 4.4 и 4.6 и в таблице 4.4

Таблица 4.4. Полосы поглощения дифференциальных UV-Vis-NIR спектров ПИ плёнок **PI 1-4** на ИТО-электроде при ЭХВ/ЭХО в MeCN.

| 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 плёнок **PI 1-4** в отрицательном диапазоне потенциалов приводит к появлению положительных полос поглощения (λ_1) в УФ-области,

интенсивность которых увеличивается во всем диапазоне приложенных потенциалов для **PI 1,3** (рис. 4.4). Новые полосы поглощения **PI 1,2,4** (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 пendantsких групп, полоса поглощения λ_1 может быть связана с электронными переходами частиц, образованными в результате переноса электрона на полимерную цепь. Полосы поглощения λ_3 ПИ с пendantsкими группами (**PI 1,2,4**) можно отнести к образованию ионных состояний пendantsких 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, двухэлектронное ЭХВ Th(O)SO₂ [112] и антрахиноновой пendantsких групп является ЕЕ-процессом с образованием дианионов (рис. 4.3 b, d).

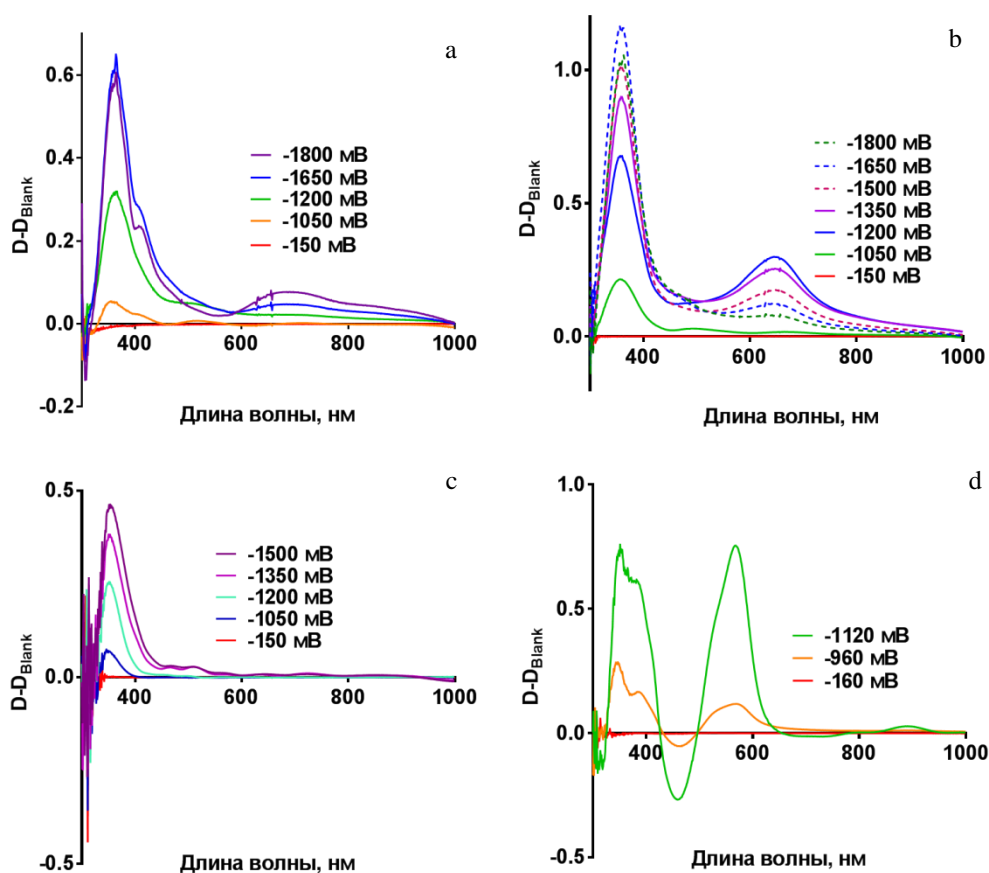


Рисунок 4.4. Дифференциальные оптические спектры поглощения ПИ плёнок на рабочем ИТО-электроде при различных потенциалах (обозначены цветом): **PI 1** (a), **PI 2** (b), **PI 3** (c), **PI 4** (d). Пунктирной линией обозначены спектры поглощения при потенциалах, соответствующих уменьшению поглощения.

Зависимости величины поглощения 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 плёнки **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 b). Максимальная интенсивность полосы поглощения λ_1 наблюдалась при потенциале -1.65 В (рис. 4.4 b, прил. рис. п 17 b), который превышает потенциал образования дианионного состояния пendantsкой группы $\text{Th}(\text{O})\text{SO}_2$ [109]. Вместе с тем, в условиях ЭХВ плёнки **PI 2** мы не наблюдали появления полос оптического поглощения, характерных для дианионного состояния пendantsкой группы $\text{Th}(\text{O})\text{SO}_2$, несмотря на то, что диапазон развертки потенциала в соответствующем электрохромном эксперименте превышает потенциал образования дианиона (ДА). Объяснение этого явления, связанного с транспортом электронов внутри полимерной плёнки, дано на основании 3D UV-Vis-NIR спектроскопических исследований соединений **1, 2** (Глава 5).

Интенсивность полос поглощения спектра плёнки **PI 4** изменялась одновременно с увеличением приложенного потенциала (прил. рис. п 17 c).

Электрохромное поведение **PI 1-4** в окислительном диапазоне потенциалов (табл. 4.4, рис. 4.6) аналогично электрохромному поведению в условиях ЭХО 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).

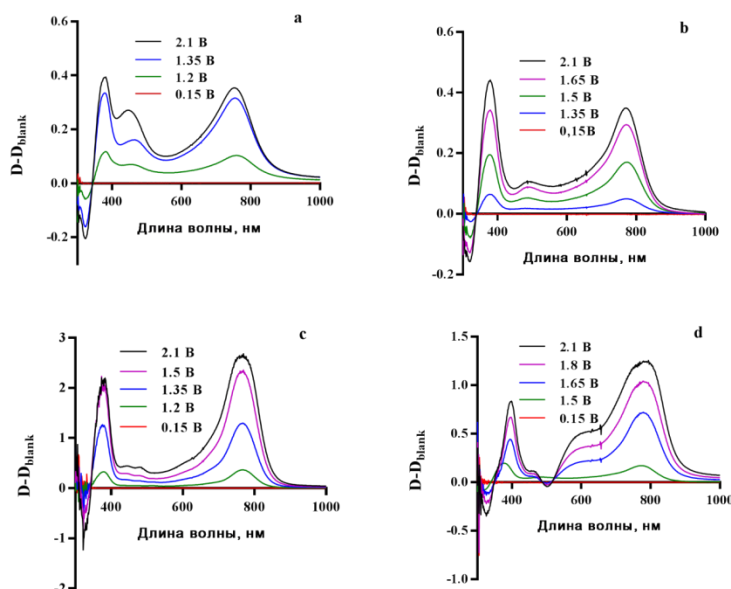


Рисунок 4.6. Дифференциальные оптические спектры поглощения ПИ плёнок нанесённых на ITO рабочий электрод при ЭХО на различных потенциалах (обозначены цветом): **PI 1** (a), **PI 2** (b), **PI 3** (c), **PI 4** (d).

4.5. Оптические свойства тонких плёнок PI 1-4 на кремниевых пластинах и морфология слоёв по данным сканирующей 2D эллипсометрии

Пример тонкой плёнки полимера **PI 2**, нанесённой на кремниевую пластину Si(100) КДБ и соответствующая эллипсометрическая картина морфологии слоя показаны на рисунке 4.7.

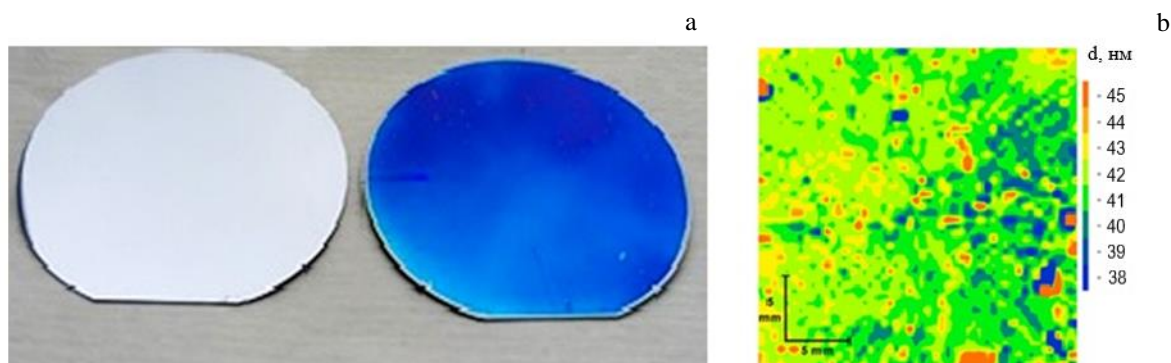


Рисунок 4.7. Чистая кремниевая пластина (а, слева) и пластина с нанесённой тонкой плёнкой **PI 2** (а, справа), картина морфологии тонкого слоя полимера, полученная методом сканирующей 2D эллипсометрии (b).

Кремниевая пластина с нанесённым покрытием имеет голубой цвет, который обусловлен лишь интерференцией света и не связан с оптическим поглощением самого полимера (см. раздел 4.4). Эллипсометрические исследования морфологии тонких полимерных слоёв (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 плёнок **PI 1-4**, нанесённых на кремниевые пластины, приведены в таблице 4.5. Плёнки всех образцов 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 рисунке 4.8.

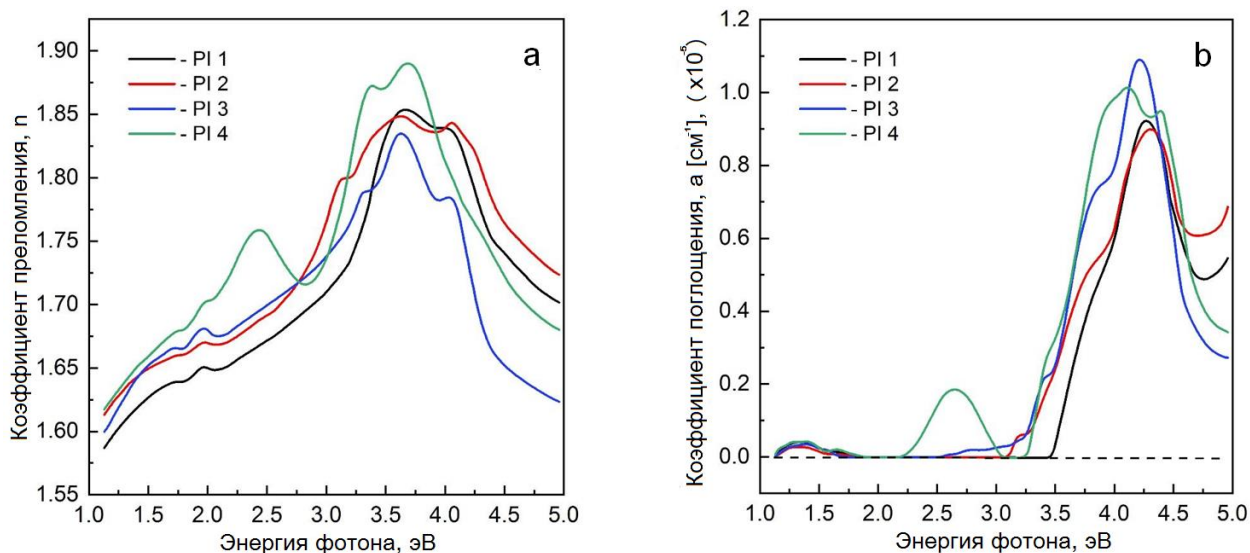


Рисунок 4.8. Спектральные зависимости плёнок **PI 1-4**: показателя преломления (а), коэффициента поглощения (b).

Как видно из данных рисунка 4.8 b, все исследованные в работе плёнки 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 (рис. 4.1, табл. 4.5): так, появление и дальнейшее усиление поглощения происходит в различных участках 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. Плёнка **PI 4**, кроме того, имеет максимум поглощения в более длинноволновой области при $E \sim 2.66$ эВ.

Таблица 4.5 Оптические свойства плёнок **PI 1-4**, нанесённых центрифугированием на кремниевые пластины.

| Образец | d, (нм)* | n,(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 (раздел 4.3), однако величина E_g максимальна у **PI 1**, что хорошо согласуется с данными электрохимических измерений.

4.6. Вольтамперные характеристики тонких плёнок PI 1-4 на проводящих подложках

Были исследованы ВА характеристики тонких плёнок PI 1-4 нанесённых на проводящие ITO- и Si- подложки. Для исследования использовались Si подложки p-типа КДБ-0.001 с кристаллографической ориентацией {100} и ITO подложки с нанесённым на прозрачную стеклянную основу ITO слоем толщиной $1800 \pm 250 \text{ \AA}$ и сопротивлением $\sim 10 \text{ Ом/см}^2$.

Модельные ЗУ представляли собой устройства сэндвичевого типа Si(ITO)/PI 1-4/Al, схемы и примеры которых показаны на рисунке 4.9 а, б.

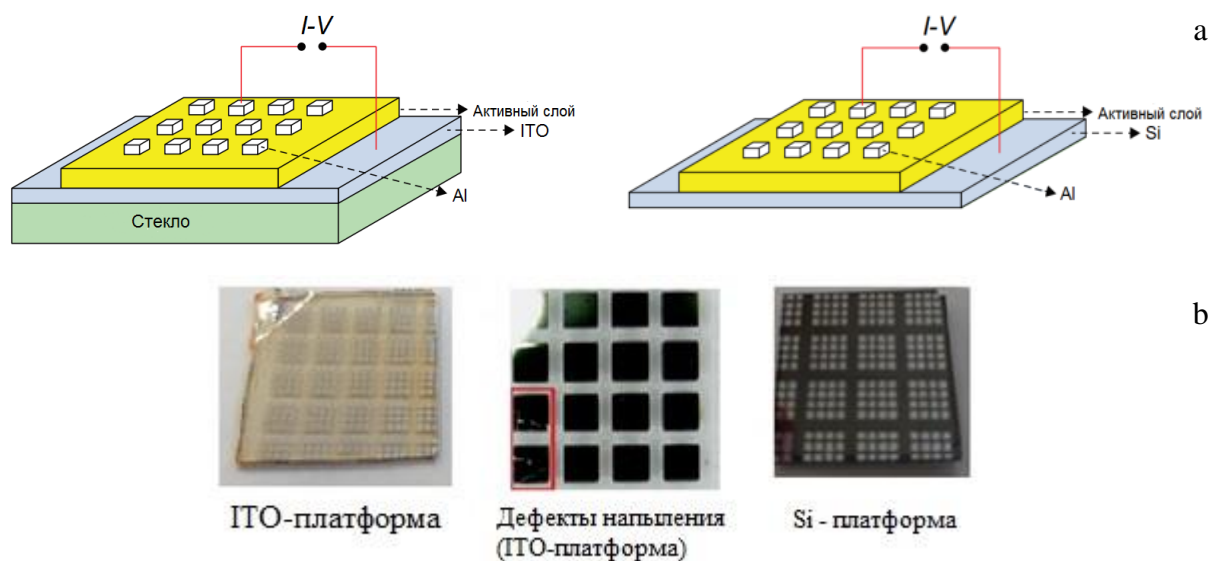


Рисунок 4.9. Структуры устройств памяти ITO/PI 1-4/Al и Si/PI 1-4/Al (а), а также соответствующие реальные модельные ЗУ, изготовленные центрифугированием с последующим напылением Al противоэлектродов (б).

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 E-процесс (глава 3). Возможно, что наблюдаемое униполярное двухступенчатое переключение устройства Si/PI 1/Al связано с двухступенчатым EE-механизмом ЭХВ плёнки 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 b). При отключении ячеек от источника питания низкорезистивные состояния сохраняются в течение длительного времени. Таким образом, наблюдаемые вольтамперные характеристики позволяют отнести данный вид ячеек памяти к энергонезависимому WORM типу.

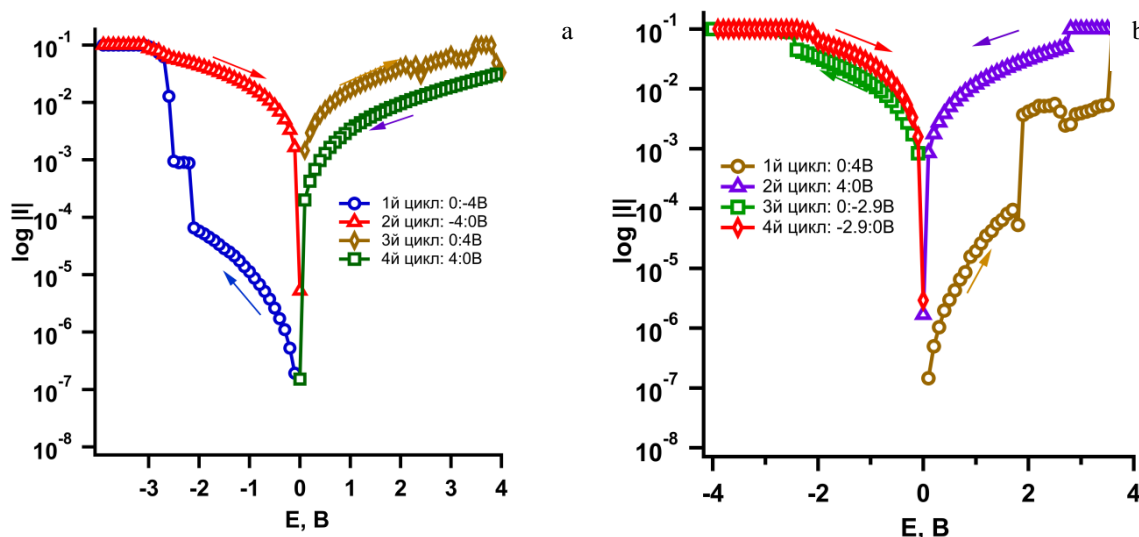


Рисунок 4.10. ВА характеристики ячейки Si/PI 1/Al, проявляющей характеристики памяти WORM- типа: в области отрицательных потенциалов ($-4 < E < 0$ В) - два переключения при -2.1 В, -2.6 В (а); в области положительных потенциалов ($0 < E < 4$ В), два переключения: $+1.8$ В, $+3.5$ В (b).

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_{on}/I_{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 до одного месяца) наблюдается при отключении напряжения с последующими измерениями вольтамперограмм. Таким образом, устройство памяти на основе PI 2 показывает энергонезависимое поведение WORM типа с широким окном памяти и низкими напряжениями в цикле запись/чтение.

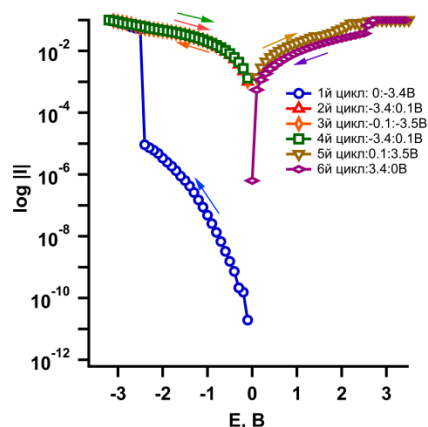


Рисунок 4.11. ВА характеристики ячейки памяти Si/PI 2/Al, демонстрирующие WORM-поведение памяти с напряжением переключения -2.4 В.

ВА характеристики ячеек типа Si/PI 4/Al продемонстрировали униполярное OFF/ON переключение при отрицательном напряжении -2.6 В (рис. 4.11 а), тогда как ВА характеристики модельного ЗУ на основе плёнки 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 б). 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 более высокой чистотой синтезированного нами полимера.

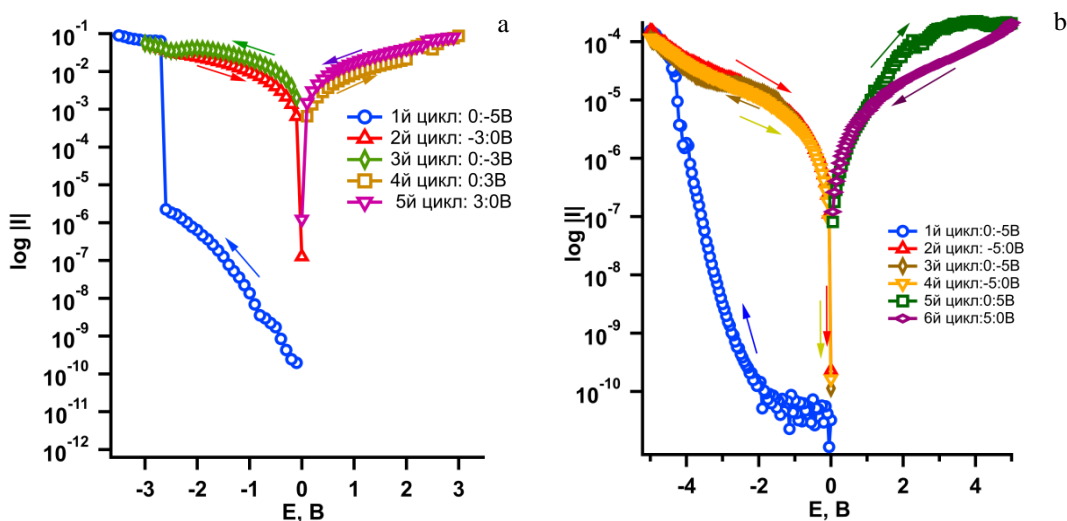


Рисунок 4.12. ВА характеристики PI 4: WORM поведение на Si-подложке, переключение -2.6 В (а); на ИТО-подложке наблюдается “медленное” переключение со средним потенциалом переключения -3.5 В (б).

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 пendantsных групп в 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)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-она и его S,S-диоксида путём 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 плёнки на ITO электродах и Si- платформах. Новые ПИ способны к обратимому переносу электронов на пendantsные 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 пendantsной группой на основе 9*H*-тиоксантен-9-она и при 355, 644 нм для ПИ с пendantsной группой на основе 9*H*-тиоксантен-она S,S-диоксида. При изучении электрохромного поведения плёнки **PI 2** не происходит образование дианионного состояния пendantsной 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 плёнок **PI 1,2** проявляют энергонезависимое WORM- поведение при низком вольтаже OFF/ON переключений, в то время как ЗУ на основе плёнки **PI 3** без пendantsных групп продемонстрировало стохастические невоспроизводимые переключения.

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

Глава 5. Спектроэлектрохимические исследования 2-метил-9H-тиоксантен-9-она, его S,S-диоксида в условиях ЭХВ и электронные спектры поглощения их молекулярных ионов

5.1. Введение

Сравнение электрохимического восстановления плёнок **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 пendantsкой группы Th(O)S при ЭХВ **PI 1** и возможность появления как анион-радикального, так и дианионного состояний пendantsкой группы Th(O)SO₂ при ЭХВ **PI 2**. Однако дианионное состояние тиоксантенонсульфоновой группы **PI 2** не наблюдалось на широкой развертке потенциалов, охватывающей и потенциал переноса второго электрона на тиоксантенонсульфоновый 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-спектроэлектрохимические исследования в UV-Vis-NIR диапазоне соединений **1**, **2** в MeCN, которые представляют собой прекурсоры пendantsких 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 важны с точки зрения фундаментальной органической спектроэлектрохимии.

5.2. Определение коэффициентов диффузии

Коэффициенты диффузии соединений **1**, **2** в MeCN были рассчитаны с помощью уравнения Рендлса-Шевчика (1) (рис. 5.1) для зависимости диффузионного тока первого пика ЭХВ от скорости развертки потенциала. Где *n*- число электронов, *F*-константа фарадея, *C*-концентрация исходного вещества (моль/см³), *v*-скорость сканирования, *D*-коэффициент диффузии, *R*- универсальная газовая постоянная, *T*- абсолютная температура. Калиброванная по ферроценовому стандарту площадь рабочего электрода составила *A*=0.0143 см². Начальные объемные концентрации соединений **1**, **2** составляли 9.94·10⁻⁴, 6.540·10⁻⁴ моль/дм³. Рассчитанные коэффициенты диффузии приведены в таблице 5.1.

$$i_p = 0.4463 * nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad (1)$$

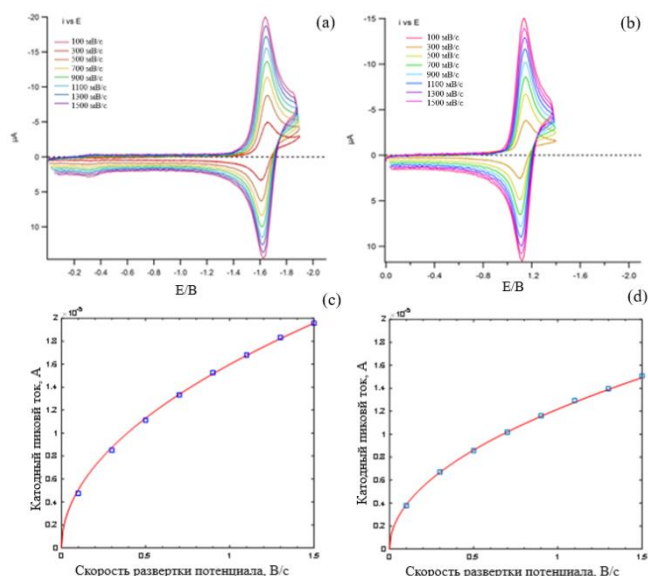


Рисунок 5.1. ЦВА соединений **1** (а), **2** (b) в MeCN, охватывающие область первой волны ЭХВ, при различных скоростях развертки потенциала (обозначены цветом) и соответствующие зависимости тока катодных пиков, , полученные с помощью уравнения Рендлса-Шевчика (1) (с, d) (синие прямоугольники - эксперимент, 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 (E-процесс) с образованием соответствующего устойчивого AP (рис. 5.2a). ЭХВ соединения **2** представляет собой ЕЕС-процесс с медленным (во временной шкале ЦВА) распадом ДА **2** (рис. 5.2b)¹.

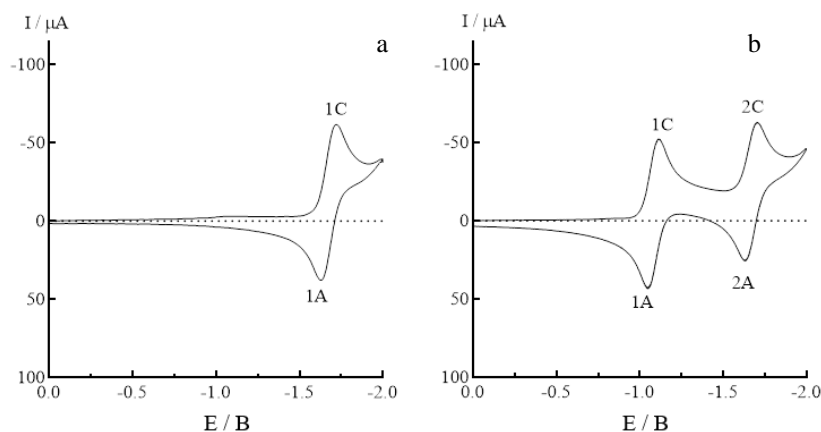


Рисунок 5.2. Циклические вольтамперограммы ЭХВ соединений **1** (а) и **2** (b) в MeCN. Рабочий электрод – Pt диск, НКЭ - электрод сравнения, фоновый электролит - 0.1 М Et₄NClO₄.

¹ Соответствующие разности потенциалов пиков для соединения **2** следующие: 1-я волна: ΔE (1C - 1A) = 0,06 В, что указывает на полностью обратимый одноэлектронный перенос; 2-я волна: ΔE (2C - 2A) = 0,09 В (табл. 5.1). Последнее значение указывает на медленный распад ДА **2** в соответствии с ЕЕС-процессом с хорошо разделенными одноэлектронными волнами.

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.

| | E_p^{1C} | E_p^{1A} | E_p^{2C} | E_p^{2A} | $D_{neu} \times 10^5$ | Форма соединения | λ_1 (ϵ_1) ^c | λ_2 (ϵ_2) | λ_3 (ϵ_3) | λ_4 (ϵ_4) |
|----------|------------|------------|------------|------------|-----------------------|------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1 | -1.72 | -1.66 | - | - | 1.75 | Нейтральная | - | - | 385 (6460) | 258 (44700) |
| | | | | | | АР | 675 (4370) ^d | 417 (2140) | 337 (7940) | 289 (17000) |
| 2 | -1.12 | -1.06 | -1.71 | -1.62 | 2.35 | Нейтральная | - | - | 286 (9780) | 233 (28200) |
| | | | | | | АР | 631 (8370) ^d | - | 321 (6920) | 268 (2820) |
| | | | | | | ДА | 525 (33000) ^d | - | 313 | 271 |

[a] Обозначение потенциалов пиков следующее: Потенциалы пиков E_p^{ij} , i номер пика на ВА кривой, и $j = "C"$ или $"A"$ указывает на катодную или анодную ветвь на ВА кривой соответственно (рис. 5.2)

[b] получены с использованием уравнения Рендлса-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) демонстрируют 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).

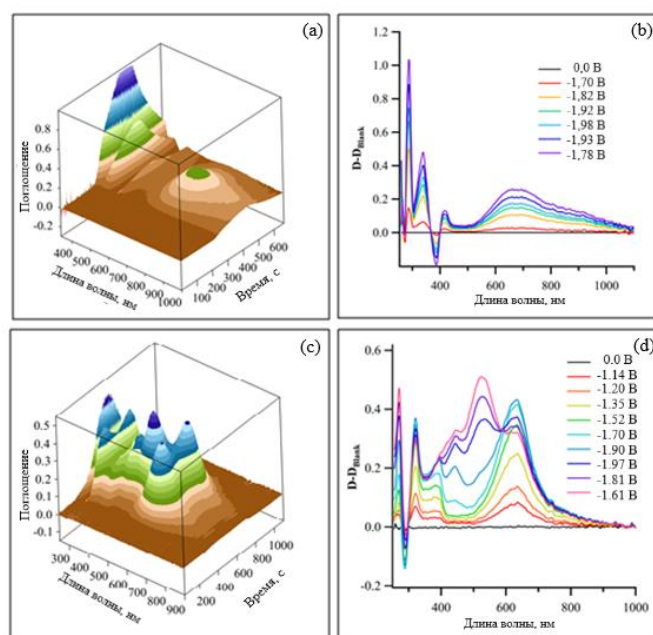


Рисунок 5.3. Спектроэлектрохимические поверхности в области восстановительных потенциалов для соединений **1** (а), **2** (с); соответствующие оптические спектры при различных потенциалах (b, d).

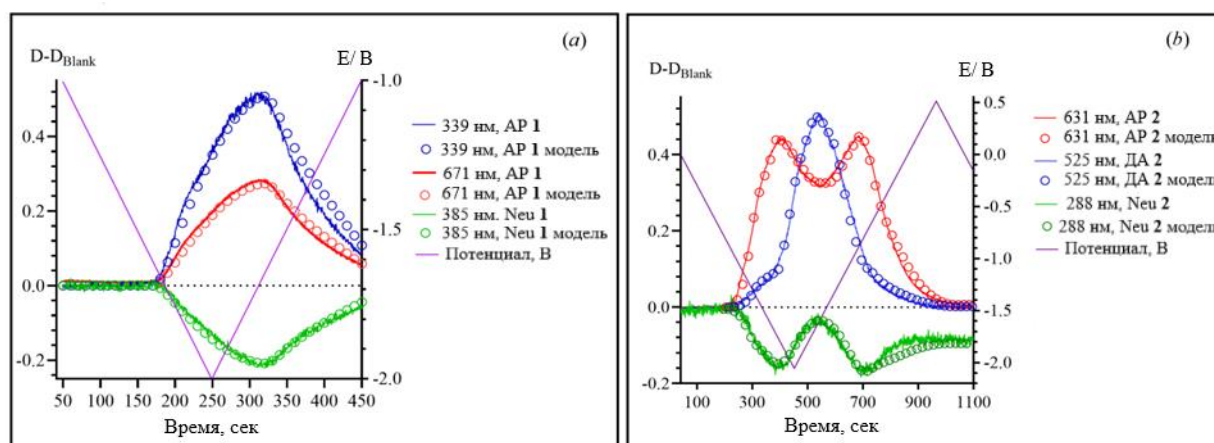


Рисунок 5.4. Кинетика спектроэлектрохимического восстановления на выбранных длинах волн для соединений: **1** (а), **2** (b) (эксперимент - сплошные кривые, модель - кружки), левая ось; соответствующие временные профили разверток потенциала, фиолетовые линии, правая ось.

Коэффициенты экстинкции полос поглощения в видимом диапазоне длин волн (λ_1 , табл. 5.1) для АР **1,2** были определены спектроэлектрохимическим методом с применением 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 одно- и двухэлектронному процессам (рис. 5.4 b-d). В методе с применением ОПЭ при ЭХВ в

режиме диффузионного контроля при постоянном потенциале зависимость оптического поглощения A_R от времени определяется выражением [111]:

$$D_{RA} = 2\pi^{\frac{1}{2}}C_0\varepsilon_{RA}(D_{neu}t)^{1/2} \quad (2)$$

где D_{RA} – оптическая плотность поглощения A_R на выбранной длине волны, C_0 – объемная молярная концентрация нейтрального соединения, D_{neu} – его коэффициент диффузии в $\text{см}^2/\text{с}$, а ε_{RA} – соответствующий молярный коэффициент экстинкции A_R .

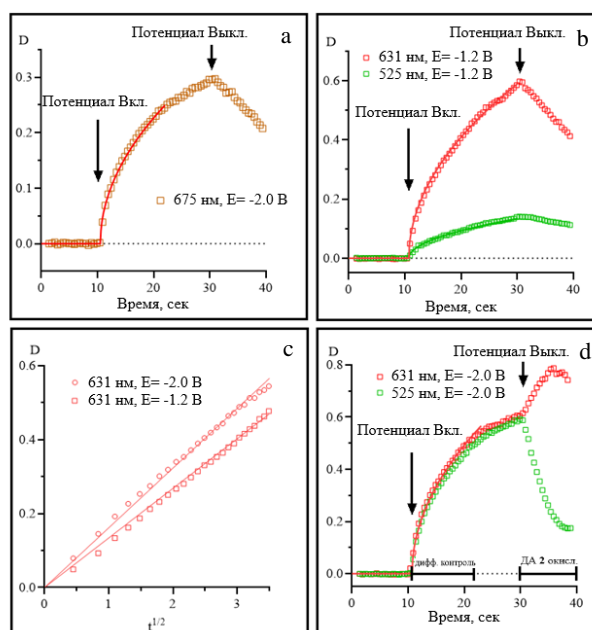


Рисунок 5.5. Временные зависимости поглощений на выбранных длинах волн и потенциалах для соединений **1** (a), **2** (-1.2 В (b); -2.0 В (c)) и зависимости D_{RA} (631 нм) соединения **2** от квадратного корня из времени при потенциалах, соответствующих одноэлектронному (-1.2 В) и двухэлектронному (-2.0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

Согласно измерениям ОПЭ, кинетика поглощения при λ_1 для A_R соединения **1** находится под диффузионным контролем в течение 23 секунд после приложения потенциала (рис. 5.5 a), и соответствующий коэффициент экстинкции может быть определен по формуле (2) (табл. 5.1). То же самое наблюдалось для соединения **2** при электролизе на потенциале, соответствующем первой одноэлектронной стадии восстановления (-1.2 В, рис. 5.5 b), тогда как на кинетических кривых, измеренных при -2.0 В, наблюдалось заметное увеличение поглощения при 525 нм. (рис. 5.5 c). После отключения напряжения наблюдались «противофазные» кинетические кривые поглощения при 631 и 525 нм (рис. 5.5 c), что можно объяснить разложением ДА **2** по ЕЕС механизму (схема 5.1). Полоса λ_1 (631 нм) связана с длинноволновыми электронными переходами A_R **2** и довольно хорошо отделена от длинноволновой полосы поглощения 525 нм, табл. 5.1, рис. 5.3 d). Это подтверждается соотношением наклонов

соответствующих кинетических кривых D_{RA2} (631 нм), измеренных при разных потенциалах и показанных в координатах $D-t^{1/2}$ (рис. 5.5 d). Найденное соотношение наклонов (1.18) хорошо согласуется с предельным теоретическим соотношением наклонов кинетических кривых D_{RA} , измеренных при ступенчатом увеличении потенциала ($<1,2$ В, координаты $D-t^{1/2}$ [112]). Учитывая результаты, представленные на рис. 5.5 b,c, можно констатировать, что поглощение на длине волны 525 нм представляет собой смесь оптических поглощений АР и ДА соединения **2**. В 3D спектроскопических экспериментах суперпозиция этих поглощений наблюдалась 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 трёхмерных 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 [112]. В нашем случае необходимо рассмотреть две кинетические модели: обратимого E- процесса и EEC- процесса, включающего гомофазные неэлектрохимические реакции.

Случай соединения **1** (E-процесс). Для обратимого одноэлектронного переноса (E- процесс, рис. 5.2 а) соответствующие временные зависимости оптического поглощения (АР **1** и Neu **1**) на выбранных длинах волн изменяются точно «в фазе» (рис. 5.4 а) и пропорциональны общему заряду, прошедшему через ячейку при циклическом электролизе. Таким образом, поглощения АР **1** на 671 и 339 нм (рис. 5.4 а) связаны только с изменением $[AP\ 1]$, которое описывается единственным дифференциальным уравнением:

$$d[AP\ 1]/dt = (-I/F \cdot V) I(t) \quad (3)$$

где $I(t)$ – временная функция тока циклического макроэлектролиза, наблюдаемого в эксперименте (рис. 5.6), F – постоянная Фарадея, V – рабочий объем спектроскопической ячейки ($V = 2 \cdot 10^{-4}$ дм³) Численное интегрирование дифференциального уравнения (3) по времени электролиза (рис. 5.6) и расчет соответствующих оптических плотностей по закону Бугера–Ламберта–Бэрра с учетом коэффициентов экстинкции (табл. 5.1) и оптического пути ячейки дало хорошо совпадение с экспериментальными кинетическими профилями спектроскопической поверхности соединения **1** (рис. 5.4 а).

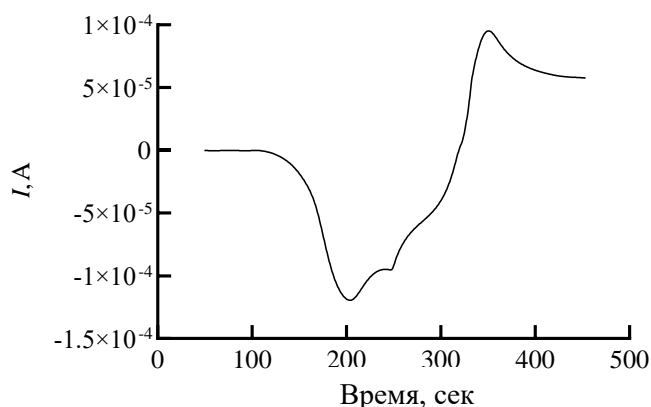


Рисунок 5.6. Зависимость тока от времени, наблюдаемая при 3D-спектросэлектрохимическом восстановлении соединения **1** в MeCN. Начальная объемная концентрация **1** составляла $7.0 \cdot 10^{-4}$ М.

Для ЭХВ соединения **2** был принят механизм ЕЕС с распадом ДА **2**, поскольку ЕЕ-процесс с двумя полностью обратимыми ЦВА-волнами делает описание кинетического профиля при 228 нм (рис. 5.4 б) невозможным (прил. рис. п 19).

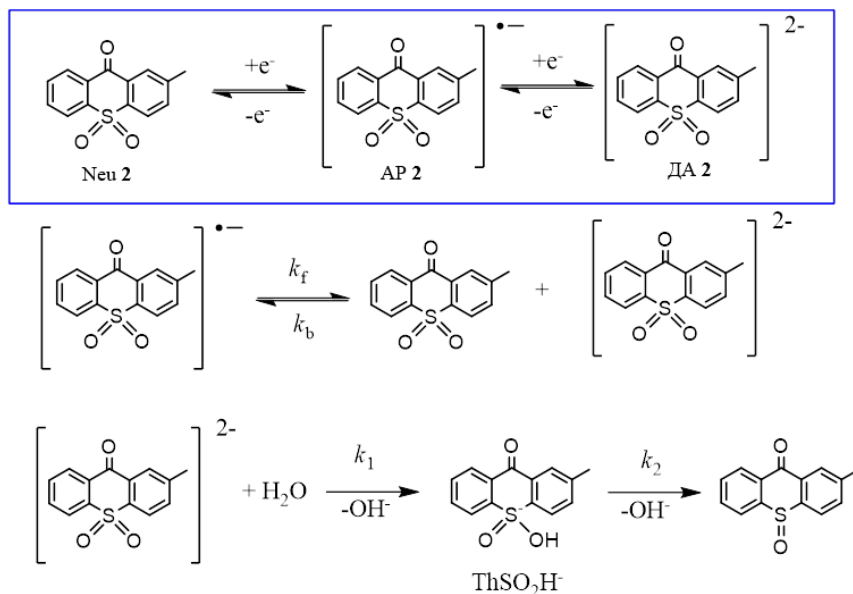


Схема 5.1. ЕЕС механизм электрохимического восстановления соединения **2**. Электрохимические реакции выделены синим прямоугольником.

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

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

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):

$$\mathbf{h} = (-1/n_1 \cdot F \cdot V) \cdot I(t)_{t_i}^{t_j} \quad (5)$$

$$\mathbf{g} = (-1/n_2 \cdot F \cdot V) \cdot I(t)_{t_k}^{t_l} \quad (6)$$

где $n_1=1$, $n_2=2$ - количество электронов, переносимых во временном интервале функции тока, соответствующий одноэлектронному или двухэлектронному электрохимическому восстановлению (рис. 5.7), F – константа Фарадея, а V – эффективный объем спектроэлектрохимической ячейки, $I(t)$ – зависимость тока от времени, наблюдаемая в эксперименте.

Поскольку в качестве рабочего электрода в спектроэлектрохимическом эксперименте использовался сетчатый электрод, рассчитать временные зависимости соответствующих координатных профилей концентраций соединения 2, AP 2, ДА 2 и интермедиата ThSO_2H (Схема 5.1.), приемлемых для практического использования, затруднительно (в отличие от ИТО-электрода [111] или других электродов с проводящей прозрачной поверхностью, используемых в методе с применением ОПЭ, который реализуется в условиях «полубесконечной диффузии» [113]).

В случае начала образования ДА 2² на второй стадии восстановления, соответствующее уменьшение (увеличение на анодной ветви развертки потенциала) концентрации [AP 2] также имеет место во время определенных периодов времени [113], в нашем случае определяемых численным моделированием. 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 на временных интервалах развертки потенциала и соответствующие линейные комбинации функций **h**, **g** в эти периоды времени, оптимизированные значения которых показаны на рисунке 5.7. 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

²($D - D_{\text{blank}}$) (λ), где D – плотность оптического поглощения, λ – длина волны, D_{blank} – спектр нейтральной формы соединений в MeCN

которой скорость диффузии промежуточных продуктов предполагалась достаточной для заполнения довольно малого рабочего объема ячейки ($V = 2 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3$ при оптическом пути ячейки 0.16 см) за короткий промежуток времени. По нашим наблюдениям, полный электролиз в рабочем объеме ячейки происходит за 40-50 с (ср. с данными из [112]), что, тем не менее, приводит к временной задержке наблюдаемых оптических поглощений относительно временной зависимости заряда, проходящего через ячейку, из-за процесса лимитирования массопереноса восстановленных форм соединения **2** с поверхности сетчатого электрода в объем ячейки. Эта так называемая «диффузионная задержка» наблюдалась нами ранее [114].

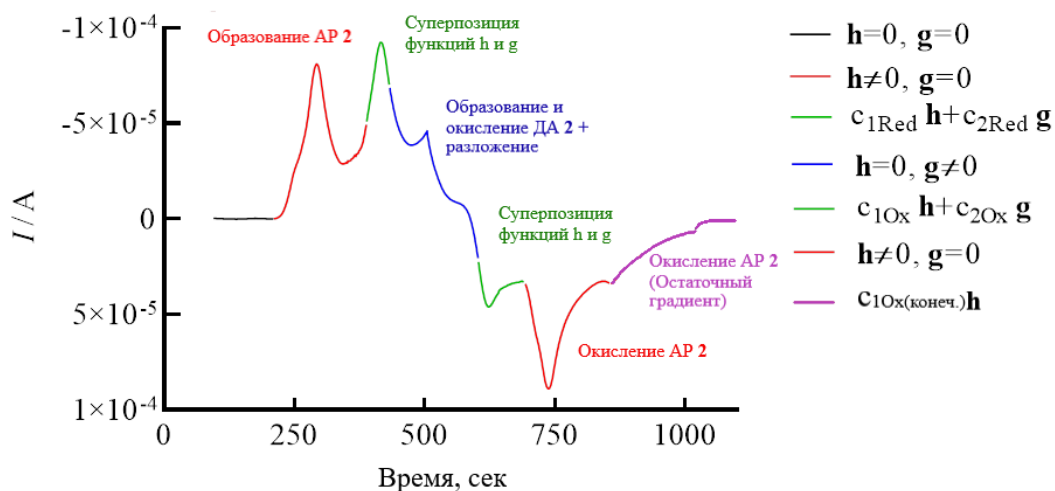


Рисунок 5.7. Зависимость тока от времени, $I(t)$, наблюдаемая в 3D спектроскопическом эксперименте при ЭХВ соединения **2** в MeCN. Начальная объемная концентрация соединения **2** составляла $7.2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

Численное решение системы уравнений (4) 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 b).

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 | $k_f, \text{М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ | $k_b, \text{М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ | $k_1, \text{М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ | $k_2, \text{с}^{-1}$ |
|---------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|--|--|--|----------------------|
| Neu 2 | 0 | 0 | 2650 ^d | $1.41 \cdot 10^{-11}$ | | — | — | — |
| AP 2 | 8370 ^b | 1900 ^b | — | | $2.54 \cdot 10^{-10}$ | — | — | — |
| ДА 2 | — | 33000 ^c | — | | 18 | 35.5 | — | — |
| ThSO_2H^- | — | — | 90000 ^d | — | — | — | — | 0.016 |

[a] Константа равновесия, $K = k_f / k_b$ (схема 5.1), полученная из данных ЦВА (рис. 5.1)

[b] экспериментальная величина, измеренная спектроскопическим 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 спектроскопическом эксперименте, эти значения можно рассматривать как параметры модели

[e] Остаточное содержание воды в MeCN составило 1,1 мМ (определено титрованием по Фишеру). Это значение было принято за начальную концентрацию H_2O для модельных расчетов.

Из кинетических данных, приведенных в таблице 5.2, видно, что константа скорости окисления ДА 2 значительно выше константы скорости диспропорционирования АР 2 и по порядку величины соизмерима с константой скорости протонирования ДА 2 в MeCN.

Этот факт обосновывает наблюдаемое электрохромное поведение полиимидной плёнки ПИ 2 в восстановительных условиях при высоких потенциалах (Глава 4). Поскольку процесса протонирования дианионного состояния пendantsкой Th(O)SO₂ группы в плёнке нерастворимого в MeCN полимера не существует, отсутствие дианионных состояний пendantsких Th(O)SO₂ групп объясняется их очень быстрым окислением в результате электронного переноса с дианиона на электроноакцепторный блок полиимидной цепи. Такой перенос вряд ли возможен в пределах одной цепи, но вполне возможен на имидные блоки соседних цепей в полимерной плёнке.

5.5. Заключение к главе 5

Таким образом, трёхмерные UV-VIS-NIR спектроскопические исследования соединений 1, 2 – прекурсоров пendantsких групп ПИ 1, 2 показали наличие электронных переходов в АР 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 АР 2 по сравнению с АР 1 в видимой области длин волн. В спектре ДА 2 наблюдался гипсохромный сдвиг полосы поглощения в видимой области длин волн на 107 нм относительно АР 2. Используя эмпирические модели для описания спектроскопических кинетических профилей, основанные на схемах E- и EEC- процессов ЭХВ 1 и 2, было показано, что скорость окисления ДА 2 намного выше, чем скорость диспропорционирования АР 2. Этот факт объясняет восстановительное электрохромное поведение электроактивного полиимида с пendantsкой группой на основе соединения 2, для которого дианионные состояния пendantsких 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)-9*H*-тиоксантия и 2,4-диметил(диэтил)-9*H*-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 9*H*-тиоксантен-9-он S-оксидов (в настоящей работе соединение **3**) с гептилфениловым эфиром, с использованием смеси метансульфоновой кислоты с пятиокисью фосфора в качестве обезвоживающего агента и с последующим добавлением водного раствора KPF₆. 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)-9*H*-тиоксантия в составе соответствующих гексафторфосфатов (**4**), (**5**) (схема 6.1) с целью оценки их электроноакцепторной способности и устойчивости при электронном переносе.

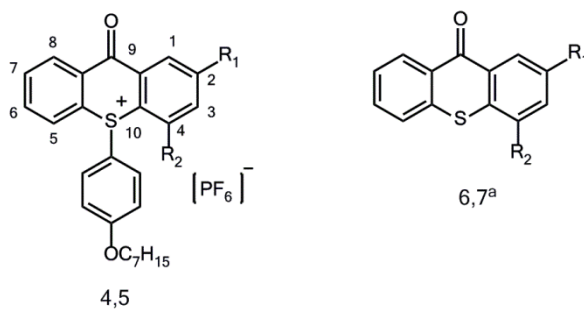


Схема 6.1. Структуры солей тиоксантия **4**, **5** и замещенных тиоксантонов **6**, **7**: R¹, R² = Me (**4**, **6**), Et (**5**, **7**); а) детектируются с помощью методов ЦВА и ЭПР в виде анион-радикалов после электрохимического распада катионов **4**, **5**.

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 (1С) контролируется диффузией ($I_p^{1C} \cdot v^{-1/2} = \text{const}$, где I_p^{1C} – ток пика, v – скорость развертки потенциала) и необратимый в диапазоне скорости развертки потенциала $0.05 < v < 2$ В/с. (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 отсутствие обновления поверхности рабочего электрода наблюдалась заметная пассивация его поверхности, проявляющаяся в снижении тока I_p^{1C} при повторяющихся с одной скоростью циклах развертки потенциала (рис. 6.1 б). В условиях обновления поверхности методом барботирования перед каждым циклом развертки потенциала активность рабочего электрода восстанавливалась, и зависимость I_p^{1C} от v становилась стандартной для диффузионно-контролируемого процесса (рис. 6.1 а, пример для **4**). Принимая во внимание описанные ранее механизмы электрохимического восстановления солей арилсульфония [115,116], электрохимическое восстановление катионов **4**, **5** можно представить механизмом, показанным на схеме 6.2.

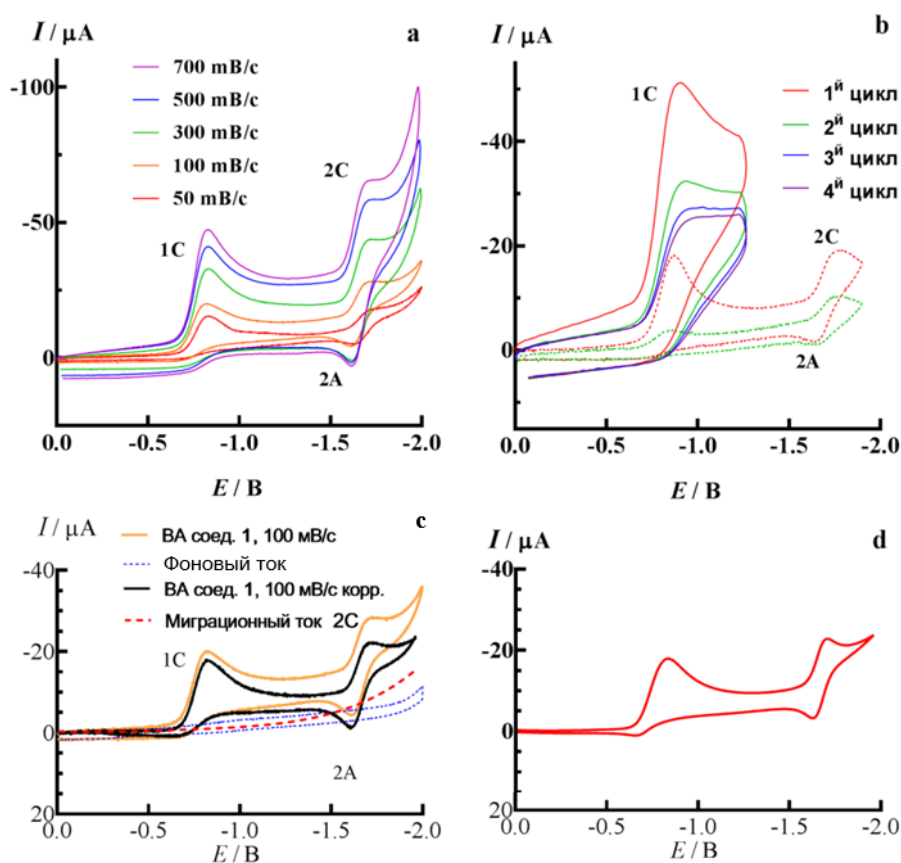


Рисунок 6.1. Циклические вольтамперограммы соединений: **4** в MeCN при различных скоростях развертки потенциала (продувка Ag проводилась перед каждым циклом) (а); **5** в MeCN ($v = 0.1$ В/с, пунктирная линия; 2 В/с, сплошная линия) (б); **4** ($v = 0.1$ В/с, желтая линия) и её поправка на миграционный ток (черная линия) (с), а также моделирование скорректированной на фоновый ток циклической вольтамперограммы **4** ($v = 0.1$ В/с) по механизму электрохимического восстановления, показанному на схеме 6.2 и с учетом поправки на миграционный ток (d).

Наблюдаемую пассивацию поверхности рабочего электрода можно объяснить слабой физической адсорбцией фенилгептилового эфира, образующегося на первой необратимой стадии электрохимического восстановления (схема 6.2). Адсорбционный

слой легко удаляется продувкой Ag перед каждым циклом развертки потенциала (рис. 6.1 а) Циклические вольтамперограммы **4**, **5** в ДМФ показывают менее значительную пассивацию поверхности электрода (прил. рис. п 20 b, c). Отметим, что пассивация рабочего электрода не наблюдалась при электрохимическом восстановлении родственных тиоксантен-9-онов [89], что также указывает на связь процесса пассивации с адсорбцией фенилгептилового эфира.

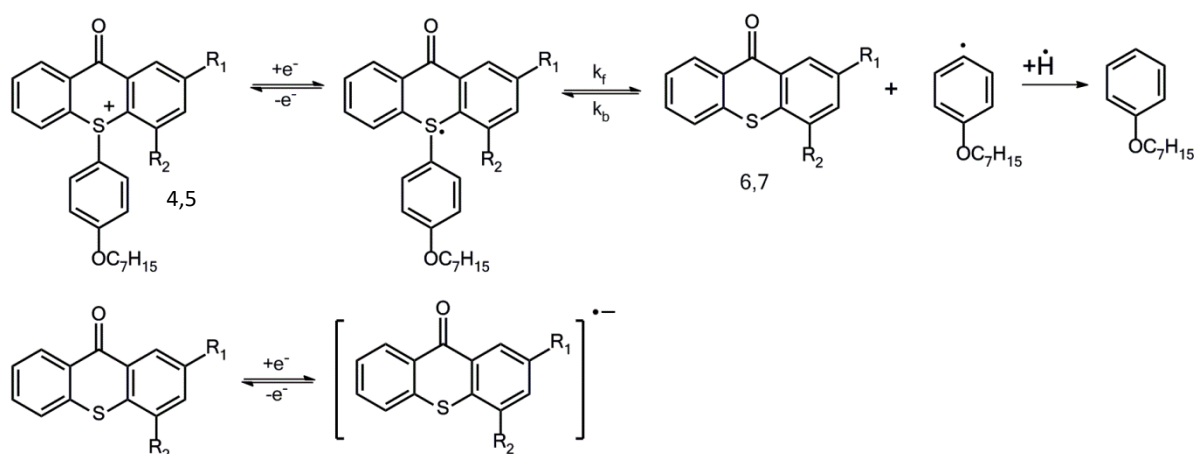


Схема 6.2. Механизм электрохимического восстановления катионов **4**, **5** (R¹, R²: Me (**4**, **6**), Et (**5**, **7**))

Циклическая вольтамперограмма ЭХВ **4** в диапазоне потенциалов $0.0 > E > -2.0$ В (рис. 6.1 с) была смоделирована (рис. 6.1 d) 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 21). Смоделированные ВА кривые ЭХВ **4** в MeCN с учетом поправки на миграционный ток (поправка прибавлялась к рассчитанной ВА-кривой) хорошо согласуются с соответствующей экспериментальной ВА кривой, взятой 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 одноэлектронной 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

кинетики (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. Потенциалы пиков 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 (прил. рис. п 22), описанных ранее [89], и рассчитанное методом DFT на уровне теории (U) B3LYP/6-31+G* первое газофазное адиабатическое сродство 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; где r – коэффициент корреляции.

Таблица 6.1. Потенциалы пиков и полуволны ЭХВ (В) соединений **4-10** в MeCN и первое адиабатическое сродство к электрону (EA_1 , эВ) соединений **6-10**, рассчитанное методом DFT на уровне теории UB3LYP/6-31+G*.

| Соединение | | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------------|-----|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|----------|----------|-----------|
| E_p^{iC} | i=1 | -0.83 ^b | -0.87 ^b | | | | | |
| | i=2 | Так же как 6 | Так же как 7 | -1.74 ^c | -1.77 ^d | -1.70 | -1.57 | -1.62 |
| E_p^{iA} | i=1 | Так же как 6 | Так же как 7 | | | | | |
| | i=2 | | | -1.64 ^c | -1.66 ^d | -1.63 | -1.51 | -1.54 |
| $E_{1/2}^c$ | | - | - | -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 |

[a] ЦВА отн. НКЭ на рабочем электроде Pt, скорость развертки потенциала $v = 0.1$ В/с. Потенциалы пиков соединений **8-10** в MeCN взяты приведены в работе [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 $(E_p^{iC} + E_p^{iA})/2$ для обратимых пиков.

Наличие Me или Et групп во 2,4^M положениях 9H-тиоксантен-9-онового цикла слабо влияет на сродство к электрону соединений **6**, **7** по сравнению со сродством к электрону Me-замещенного соединения **8** (рис. 6.2), тогда как заместители Cl и CO-iPr во 2^M положении цикла заметно увеличивают EA₁.

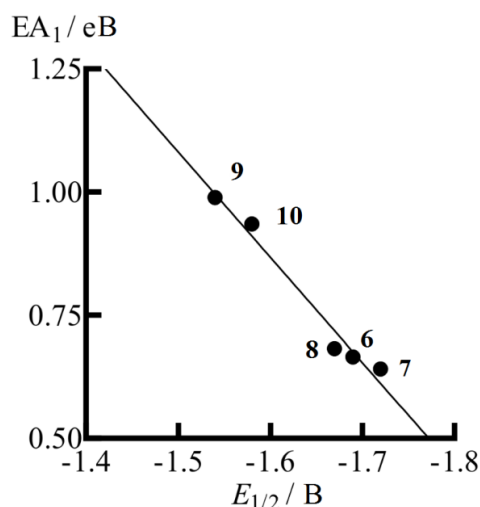


Рисунок 6.2. Корреляция рассчитанных методом DFT газофазных EA₁ соединений **6-10** с экспериментальными потенциалами E_{1/2}

6.4. Анион радикалы соединений **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 AP **6**, **7** путём 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 **6**, **7**^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 трёхкратной (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-*i*Pr<Me<Et) во 2^М положении цикла *9H*-тиоксантен-9-она для AP соединений **8-10** приводит к снижению ¹H ИСТВ в положении 1 цикла, тогда как константы ИСТВ с протонами в положениях 3 (AP **8-10**), 6, 8 увеличиваются [89] (прил. рис. п 22). Присутствие второй Me или Et группы в положении 4 в AP **4**, **5** не меняет тенденции (табл. 6.2 и прил. рис. п 22). 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 22).

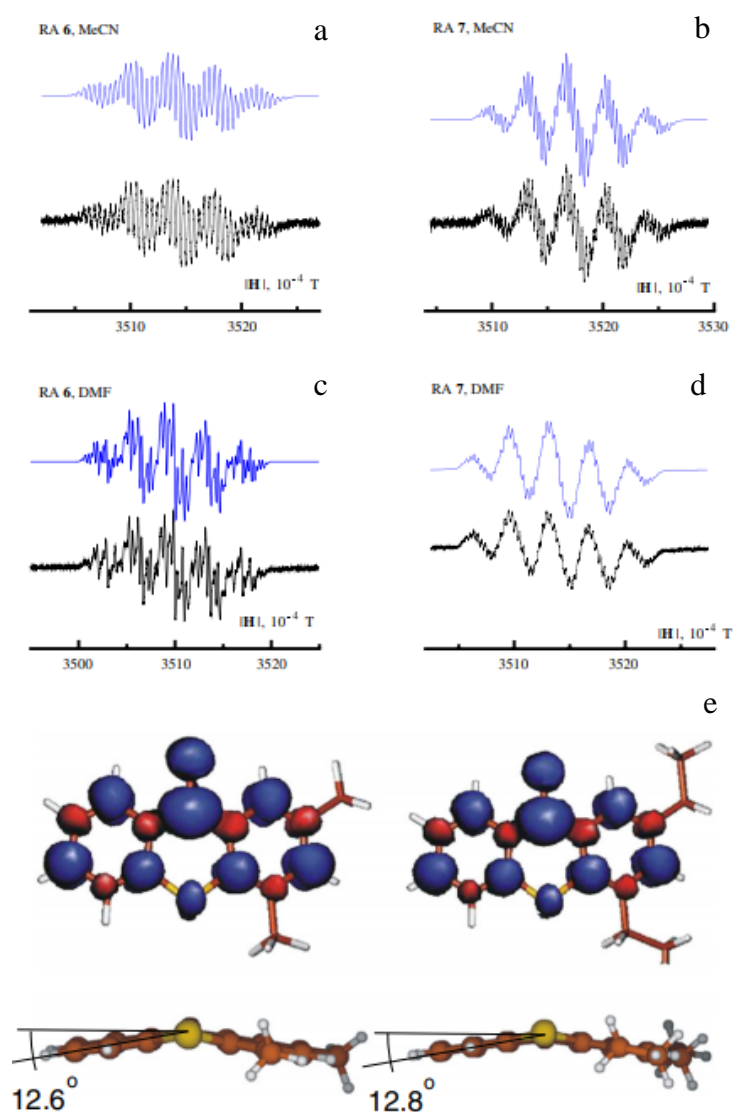


Рисунок 6.3. Спектры ЭПР AP **6**, **7** в MeCN и ДМФ (a-d) и соответствующие распределения спиновой плотности, рассчитанные на уровне теории (U) B3LYP/6-31+G*/PCM в растворе, и углы внеплоскостных искажений каркасов *9H*-тиоксантен-9-онов (e).

6.5. Заключение к главе 6

Таким образом, впервые описано электрохимическое восстановление катионов 2,4-диметил- и 2,4-диэтил-9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-9*H*-тиоксантения в MeCN и ДМФ. 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(диэтил)-9*H*-тиоксантен-9-онов. Их обратимое одноэлектронное ЭХВ происходит при более отрицательных потенциалах и приводит к соответствующим долгоживущим AP **6**, **7**, которые были впервые охарактеризованы с помощью спектроскопии ЭПР и расчетов DFT (U) B3LYP/6-31+G* с учетом растворителя по модели PCM. Присутствие вторых Me или Et групп в 4^m положении тиоксантен-9-онового цикла слабо влияет на распределение спиновой плотности в соответствующих AP, обладающих, согласно расчетам, электронной системой 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 [117].

Вместе с тем, 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. Однако поведение этих катионов в качестве пendants групп полимерной цепи в слоях полимера может привести к обратимому образованию свободного радикала и без его распада радикала в силу низкой диффузии, однако исследования в этой области выходят за рамки данной диссертации.

Заключение к диссертационной работе

В ходе выполнения работы продемонстрирован общий методологический подход к молекулярному дизайну и синтезу новых электроактивных полимеров, включающий все этапы исследований, начиная от синтеза мономеров, исследования их электрохимических и термических свойств, метод синтез соответствующих электроактивных полиимидов, изучение их термических, молекулярно-массовых, оптических и электрохромных свойств, до изготовления модельных запоминающих устройств на основе новых полиимидов и изучения их вольт-амперных характеристик.

В аспекте фундаментальных исследований, мотивированных необходимостью объяснения электрохромного поведения новых полиимидов, выполнены 3D-UV-VIS-NIR спектроскопические исследования прекурсоров пendants групп. В этом разделе работы предложены эмпирические кинетические модели, основанные на анализе заряда, прошедшего через спектроскопическую ячейку с сетчатым рабочим электродом, и адекватно описывающие временные профили спектроскопических поверхностей с учетом механизма электрохимического восстановления. Разработанный подход к моделированию временных профилей оптических плотностей частиц, образующихся в ходе электрохимических процессов, может быть полезен для электрохимиков, специализирующихся в области оптической спектроскопии.

Впервые описаны электрохимические свойства катионов 2,4-диметил (диэтил)-9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-9H-тиоксантина в составе соответствующих гексафторфосфатов – потенциальных прекурсоров обладающих положительным зарядом пendants групп в электроактивных полимерах. Установленная крайняя нестабильность этих катионов при одноэлектронном переносе в растворе, по всей вероятности, будет препятствовать их использованию в качестве пendants групп в полимерах.

В методологическом плане, в ходе выполнения работы разработаны и апробированы несколько оригинальных решений: UV-Vis-NIR спектроскопическая ячейка с прозрачным ITO электродом, с помощью которой исследовались электрохромные свойства полиимидов и прекурсоров пendants групп, Spin-coating насадка на Mini-Spin центрифугу, предназначенная для нанесения полимерных слоёв в насыщенных парах растворителя на подходящие подложки. С её помощью были получены модельные запоминающие устройства на ITO- и монокристаллических Si-платформах с рабочими слоями новых электроактивных полиимидов.

Подводя итог работы, отметим, что в ходе её выполнения получены новые полиимиды, которые могут служить основой создания нестираемой памяти на

полимерной основе. В этом состоит основная практическая значимость работы, результаты которой могут заинтересовать производителей электронных запоминающих устройств.

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 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 полиимиды 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)тиоксантия 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sebastian N., List-Kratochvil E.J.W. Introduction to Organic Memory Technologies , in *Electrical Memory Materials and Devices* // RSC Polym. Chem. -2016. -V. 2016,- № 18. - P. 5–9.
2. Слишком большие данные: сколько информации хранится в интернете? [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://ain.ua/special/skolko-vesit-internet> (дата обращения: 29.12.2021)
3. Gregor L. V. Electrical conductivity of polydivinylbenzene films // *Thin Solid Films.*- 1968. -V. 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. -V. 14, -№ 3. -P. 88–90.
5. Sliva P.O., Dir G., Griffiths C. Bistable switching and memory devices // *J. Non. Cryst. Solids.* -1970. -V. 2, -№ 3. -P. 316–333.
6. Carchano H., Lacoste R., Segui Y. Bistable electrical switching in polymer thin films // *Appl. Phys. Lett.* -1971. -V. 19, -№ 10. -P. 414–415.
7. Gzásó J. Electrical behaviour of thin layer Au-polyethylene-Al sandwiches // *Thin Solid Films.* -1974. -V. 21, -№ 1. -P. 43–49.
8. Паушкин Я.М., Вишнякова Т.П., Лунин А.Ф., Низова 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. -V. 46, -№ 8. -P. 3426–3431.
10. Sanchez D., Carchano M., Bui A. Electrical properties of metal-polymer (polysterene) silicon devices // *J. Appl. Phys.* -1974. -V. 45, -№ 3. -P.1233–1238.
11. Henisch H.K., Smith W.R. Switching in organic polymer films // *Appl. Phys. Lett.* -1974. -V. 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. -V. 72. -P. 1911–1915.
13. Chiang C.K. Fincher C. R., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S, Alan G. Electrical conductivity in doped polyacetylene // *Phys. Rev. Lett.* -1977. -V. 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. -V. 69, -№ 26. -P. 4108–4110.
16. Antoniadis H. Hsieh B. R., Abkowitz M. A., Jenekhe S. A., Stolka, M. Photovoltaic and photoconductive properties of aluminum/poly(p-phenylene vinylene) interfaces // *Synth. Met.* -1994. -Vol. 62, -№ 3. -P. 265–271.
17. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L., Holmes A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers // *Nature.* 1990. Vol. 347, № 6293. P. 539–541.
18. Perlov C. Jackson W., Taussig C., Möller S., Forrest S.R. Polymer semiconductor write-once read-many-times// *Nature.*- 2003. -V. 426, -P. 166-169.
19. Perlov C. Jackson W., Taussig C., Möller S., Forrest S.R. Polymer semiconductor write-once read-many-times// *Nature.*- 2003. -V. 426, -P. 166-169.
20. Setter N., Damjanovic D., Eng L., Fox G., Gevorgian S., Hong S., Kingon A., Kohlstedt H., Park N. Y., Stephenson G. B., Stolitchnov I., Taganstev A. K., Taylor, D. V., Yamada T., Streiffer S. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications // *J. Appl. Phys.* -2006. -Vol. 100, -№ 5.
21. Ling Q.D., Liaw D. J., Zhu C., Chan D.S.H., Kang E.T., Neoh K. G. Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms // *Progress in Polymer Science (Oxford).* - 2008. -V. 33, -№ 10. -P. 917–978.
22. Lee T.J. Kim T.W., Choi H., Oh S.H., Jo M., Wang G., Cho B., Kim D.Y., Hwang H. Programmable digital memory devices based on nanoscale thin films of a thermally dimensionally stable polyimide // *Nanotechnology.* -2009. -Vol. 20, -№ 13.
23. Yang Y., Ouyang J., Ma L., Tseng R.J.H. Chu C.W. 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., Cho B., Kim T.W., Ji Y., Jo M., Wang G., Choe M., Kahng Y.H. Hwang H., Lee T. Three-dimensional integration of organic resistive memory devices // *Adv. Mater.* - 2010. -V. 22, -№ 44. -P. 5048–5052.
25. Lin W.P., Liu S.J., Gong T., Zhao Q., Huang W. Polymer-based resistive memory materials and devices // *Adv. Mater.* -2014. -V. 26, -№ 4. -P. 570–606.
26. Li C., Fan W., Lei B., Zhang D., Han S., Tang T., Liu X., Liu Z., Asano S., Meyyappan M., Han J., Zhou C. Multilevel memory based on molecular devices // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. -V. 84, -№ 11. -P. 1949–1951.

27. Miao S., Li H., Xu Q., Li N., Zheng J., Sun R., Lu J., Li C.M. Molecular length adjustment for organic azo-based nonvolatile ternary memory devices // *J. Mater. Chem.* -2012. -Vol. 22, -№ 32. -P. 16582–16589.
28. Liu J., Yin Z., Cao X., Zhao F., Lin A., Xie L., Fan Q., Boey F., Zhang H., Huang W. Bulk heterojunction polymer memory devices with reduced graphene oxide as electrodes // *ACS Nano.* -2010. -V. 4, -№ 7. -P. 3987–3992.
29. Orava J., Greer A.L. Chalcogenides for Phase-Change Memory // *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry.* -2018. -V. 6. -P. 685–734.
30. Lai C.H., Tseng T.Y. Preparation and properties of perovskite thin films for resistive nonvolatile memory applications // *Ferroelectrics.* -2007. -Vol. 357, -№ 1 -Pt. 3. -P. 17–27.
31. Li Y., Sinitskii A., Tour J.M. Electronic two-terminal bistable graphitic memories // *Nat. Mater.* -2008. -V. 7, -№ 12. -P. 966–971.
32. Siradjuddin M., Raju V.K., Reddy P.J. Switching in Solution-Grown WF Films // *Phys. status solidi.* -1984. -V. 81, -№ 1. -P. 37–41.
33. Ouyang J., Chu C.W., Szmanda C.R., Ma L., Yang Y. Programmable polymer thin film and non-volatile memory device // *Nat. Mater.* -2004. -V. 3, -№ 12. -P. 918–922.
34. Pan L., Hu B., Zhu X., Chen X., Shang J., Tan H., Xue W., Zhu Y., Liu G., Li R.W. Role of oxadiazole moiety in different D-A polyazothines and related resistive switching properties // *J. Mater. Chem. C.* -2013. -V. 1, -№ 30. -P. 4556–4564.
35. Ling Q.D., Song Y., Lim S.L., Teo E.Y.H., Tan Y.P., Zhu C., Chan D.S.H., Kwong D. L., Kang E.T., Neoh K.G. A dynamic random access memory based on a conjugated copolymer containing electron-donor and -acceptor moieties // *Angew. Chemie - Int. Ed.* -2006. -V. 45, -№ 18. -P. 2947–2951.
36. Kurosawa T., Higashihara T., Ueda M. Polyimide memory: A pithy guideline for future applications // *Polym. Chem.* -2013. -V. 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. -V. 12.
39. Kim D.M., Park S., Lee T.J., Hahm S.G., Kim K., Kim J.C., Kwon W., Ree M. Programmable permanent data storage characteristics of nanoscale thin films of a thermally stable aromatic polyimide // *Langmuir.* -2009. -V. 25, -№ 19. -P. 11713–11719.
40. Wang K.L., Liu Y.L., Lee J.W., Neoh K.G., Kang E.T. Nonvolatile electrical switching and write-once read-many-times memory effects in functional polyimides containing

- triphenylamine and 1,3,4-oxadiazole moieties // *Macromolecules*. -2010. -V. 43, -№ 17. -P. 7159–7164.
41. Liu Q., Jiang K., Wen Y., Wang J., Luo J., Song Y. High-performance optoelectrical dual-mode memory based on spiropyran-containing polyimide // *Appl. Phys. Lett.* -2010. -V. 97, -№ 25. -P. 18–21.
 42. Scott J.C., Bozano L.D. Nonvolatile memory elements based on organic materials // *Adv. Mater.* -2007. -V. 19, -№ 11. -P. 1452–1463.
 43. Asadi K. De L., Dago M. De Boer B., Blom P.W.M. Organic non-volatile memories from ferroelectric phase-separated blends // *Nat. Mater.* -2008. -V. 7, -№ 7. -P. 547–550.
 44. Ling Q.D., Chang F.C., Song Y., Zhu C.X., Liaw D.J., Chan D.S.H., Kang E.T., Neoh K. G. Synthesis and dynamic random access memory behavior of a functional polyimide // *J. Am. Chem. Soc.* -2006. -V. 128, -№ 27. -P. 8732–8733.
 45. Chen C.J. Yen H.J., Hu Y.C., Liou G.S. Novel programmable functional polyimides: Preparation, mechanism of CT induced memory, and ambipolar electrochromic behavior // *J. Mater. Chem. C*. -2013. -V. 1, -№ 45. -P. 7623–7634.
 46. Liu Y.L., Ling Q.D., Kang E.T., Neoh K.G., Liaw D.J., Wang K.L., Liou W.T., Zhu C. X. Chan D.S.H. 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., Zhang Y., Lan Q., Qin Z., Liu S., Zhao C., Chi Z., Xu J. 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. -V. 51, -№ 6. -P. 1302–1314.
 48. Hahm S.G., Choi S., Hong S.H., Lee T.J., Park S., Kim D.M., Kim J.C., Kwon W. Electrically bistable nonvolatile switching devices fabricated with a high performance polyimide bearing diphenylcarbonyl moieties // *J. Mater. Chem.* -2009. -V. 19, -№ 15. -P. 2207–2214.
 49. Kim K., Park S., Hahm S.G., Lee T.J., Kim D.M., Kim J.C., Kwon W., Ko Y.G., Ree M. Nonvolatile unipolar and bipolar bistable memory characteristics of a high temperature polyimide bearing diphenylaminobenzylidene moieties // *J. Phys. Chem. B*. -2009. -V. 113, -№ 27. -P. 9143–9150.
 50. Hu B., Zhuge F., Zhu X., Peng S., Chen X., Pan L., Yan Q., Li R.W. Nonvolatile bistable resistive switching in a new polyimide bearing 9-phenyl-9*H*-carbazole pendant // *J. Mater. Chem.* -2012. -V. 22, -№ 2. -P. 520–526.
 51. Hahm S.G., Choi S., Hong S.H., Lee T.J., Park S., Kim D.M., Kwon W.S., Kim K., Kim O., Ree M. Novel rewritable, non-volatile memory devices based on thermally and dimensionally stable polyimide thin films // *Adv. Funct. Mater.* -2008. -V. 18, -№ 20. -P. 3276–3282.

52. You N.H., Chueh C.C., Liu C.L., Ueda M., Chen W.C. Synthesis and memory device characteristics of new sulfur donor containing polyimides // *Macromolecules*. -2009. -V. 42, -№ 13. -P. 4456–4463.
53. Park S., Kim K., Kim D.M., Kwon W., Choi J., Ree M. High temperature polyimide containing anthracene moiety and its structure, interface, and nonvolatile memory behavior // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. -2011. -V. 3, -№ 3. -P. 765–773.
54. Liu S.H., Yang W.L., Wu C.C., Chao T.S., Ye M.R., Su Y.Y., Wang P.Y., Tsai M.J. High-performance polyimide-based ReRAM for nonvolatile memory application // *IEEE Electron Device Lett.* -2013. -V. 34, -№ 1. -P. 123–125.
55. Hahm S.G., Ko Y.G., Kwon W., Ree M. Programmable digital polymer memories // *Curr. Opin. Chem. Eng. Elsevier Ltd*, -2013. -V. 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. -P. 1–53.
57. Chen H., Wu L., Xiao X., Wang H., Jiang J., Wang L., Xu Q., Lu J. Synthesis of poly(pyridine-imide)s and their electronic memory performances // *Sci. China Chem.* - 2017. -V. 60, -№ 2. -P. 237–242.
58. Lee T.J., Ko Y.G., Yen H.J., Kim K., Kim D.M., Kwon W., Hahm S.G., Liou G.S., Ree M. Programmable digital nonvolatile memory behaviors of donor-acceptor polyimides bearing triphenylamine derivatives: Effects of substituents // *Polym. Chem.* -2012. -V. 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. -V. 48, -№ 2. -P. 117–138.
60. Ree B.J., Kwon W., Kim K., Ko Y.G., Kim Y.Y., Lee H., Ree M. Clues to the electrical switching mechanism of carbazole-containing polyimide thin films // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. - 2014. -V. 6, -№ 23. -P. 21692–21701.
61. Yu A.D., Tung W.Y., Chiu Y.C., Chueh C.C., Liou G.S., Chen W.C. Multilevel nonvolatile flexible organic field-effect transistor memories employing polyimide electrets with different charge-transfer effects // *Macromol. Rapid Commun.* -2014. -V. 35, -№ 11. -P. 1039–1045.
62. Ko Y.G., Kwon W., Yen H.J., Chang C.W., Kim D.M., Kim K., Hahm S.G., Lee T.J., Liou G.S., Ree M. Various digital memory behaviors of functional aromatic polyimides based on electron donor and acceptor substituted triphenylamines // *Macromolecules*. -2012. -V. 45, -№ 9. -P. 3749–3758.
63. Lee T.J., Ko Y.-G., Yen H.-J., Kim K., Kim D.M., Kwon W., Hahm S.G., Liou G.-S., Ree M. 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., Ouyang J., Tseng J.-H., Yang Y. 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., Ohshimizu K., Lee W.-Y., Hsu J.-C., Higashihara T., Ueda M., Chen W.-C. 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., Fang R.-C., Zheng A.-M., Chu Y.-Y., Tao X., Xu H.-H., Ding S.-J., Shen Y.-Z. 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., Liu Y.-L., Chen Y., Neoh K.-G., Li Y.-X., Zhu C.-X., Tok E.-S., Kang E.-T. 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., Ouyang J., Tseng J.H., Yang Y. Resistive switching non-volatile and volatile memory behavior of aromatic polyimides with various electron-withdrawing moieties // *J. Mater. Chem.* -2012. -V. 22, -№ 28. -P. 14085–14093.
69. Zhang B., Liu G., Chen Y., Cang C., Neoh K.G., Bai T., Kang E.T. Electrical bistability and WORM memory effects in donor-acceptor polymers based on poly(N-vinylcarbazole) // *Chempluschem.* -2012. -V. 77, -№ 1. -P. 74–81.
70. Liu C.L., Chen W.C. Donor-acceptor polymers for advanced memory device applications // *Polym. Chem.* -2011. -V. 2, -№ 10. -P. 2169–2174.
71. Teo E.Y.H., Ling Q. D., Song Y., Tan Y. P., Wang W., Kang E. T., Chan D.S.H., Zhu C. Non-volatile WORM memory device based on an acrylate polymer with electron donating carbazole pendant groups // *Org. Electron.* -2006. -V. 7, -№ 3. -P. 173–180.
72. Zhang B., Chen Y., Zhang Y., Chen X., Chi Z., Yang J., Ou J., Zhang M.Q. The steric effect of aromatic pendant groups and electrical bistability in π -stacked polymers for memory devices // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2012. -V. 14, -№ 13. -P. 4640–4650.
73. Lim S.L., Ling Q., Teo E.Y.H., Zhu C.X., Chan D.S.H., Kang E.T., Neoh K.G. Conformation-induced electrical bistability in non-conjugated polymers with pendant carbazole moieties // *Chem. Mater.* -2007. -V. 19, -№ 21. -P. 5148–5157.
74. Kuorosawa T., Chueh C.C., Liu C.L., Higashihara T., Ueda M., Chen W.C. High performance volatile polymeric memory devices based on novel triphenylamine-based polyimides containing mono- or dual-mediated phenoxy linkages // *Macromolecules.* -2010. -V. 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. -V. 3845. -№ 1974. -P. 3845–3855.
76. Wierschem A., Niedernostheide F.-J., Gorbatyuk A., Purwins H.-G. Observation of current-density filamentation in multilayer structures by EBIC measurements // *Scanning.* -1995. -V. 17. -№ 2. -P. 106–116.
77. Joo W.J., Choi T.L., Lee J., Lee S.K., Jung M.S., Kim N. Metal filament growth in electrically conductive polymers for nonvolatile memory application // *J. Phys. Chem. B.* -2006. -V. 110. -№ 47. -P. 23812–23816.
78. Kurosawa T., Chou Y.H., You N.H., Lee W.Y., Higashihara T., Ueda M., Chen W. C. Tuning the electrical memory characteristics from volatile to nonvolatile by perylene imide composition in random copolyimides // *Macromolecules.* -2012. -V. 45. -№ 11. -P. 4556–4563.
79. 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. -V. 22. -№ 38. -P. 20394–20402.
80. Kurosawa T. Yu A.D., Higashihara T., Chen W.C., Ueda M. Inducing a high twisted conformation in the polyimide structure by bulky donor moieties for the development of non-volatile memory // *Eur. Polym. J.* -2013. -V. 49. -№ 10. -P. 3377–3386.
81. Liu C.L., Kurosawa T., Yu A.D., Higashihara T., Ueda M., Chen W.C. New dibenzothiophene-containing donor-acceptor polyimides for high-performance memory device applications // *J. Phys. Chem. C.* -2011. -V. 115. -№ 13. -P. 5930–5939.
82. Li Y., Xu H., Tao X., Qian K., Fu S., Ding S., Shen Y. Resistive switching characteristics of polyimides derived from 2,2'-aryl substituents tetracarboxylic dianhydrides // *Polym. Int.* -2011. -V. 60. -№ 12. -P. 1679–1687.
83. Kurosawa T. Lai Y.C., Higashihara T., Ueda M., Liu C.L., Chen W.C. Tuning the electrical memory characteristics from volatile to nonvolatile by perylene imide composition in random copolyimides // *Macromolecules.* -2012. -V. 45. -№ 11. -P. 4556–4563.
84. Davidson, R.S. and Pratt, J., WO Patent 03, 002557; *Chem. Abstr.*, -2003. -V. 138. -P. 91475r.
85. Wo1997047660 initiateur de photopolymérisation 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., Moudgal V.V., Seo S.M., Kristiansen J. E. Phenothiazines and thioxanthenes inhibit multidrug efflux pump activity in *Staphylococcus aureus* // *Antimicrob. Agents Chemother.* -2003. -V. 47, -№ 2. -P. 719–726.
88. Birgit K.G. international application published under the patent cooperation treaty pct. - 2010. -P 1–69 .
89. Vasilieva N. V., Irtegoва I.G., Loskutov V.A. Shundrin L.A. Redox properties and radical anions of 2-substituted thioxanthen-9-ones and their 2-methyl S-oxide derivatives // *Mendeleev Commun.* -2013. -V. 23. -№ 6. -P. 334–336.
90. Vasiliu, G., Rasanu, N., and Maior O. Thioxanthone derivatives. Syntheses based on 2-bromomethylthioxanthone // *Rev. Chim.* -1968. -V. 19. -P. 561–565.
91. Vlasov V.M., Oskina I.A. Kinetics of the interaction of arylamines and diarylamines n-anions with n-nitrofluorobenzene in dimethylsulfoxide // *Rus. J. Org. Chem.* -1994. -V. 30. -№ 10. -P. 1507–1512.
92. Duling D.R. Simulation of Multiple Isotropic Spin-Trap EPR Spectra // *J. Magn. Reson. Ser. B.* -1994. -V. 104. -№ 2. -P.105–110.
93. Рыхлицкий С.В., Спесивцев Е.В., Швец В.А., Прокопьев В.Ю. Спектральный эллипсометрический комплекс эллипс-1891-САГ // *Приборы И Техника Эксперимента.* -2012. -V. 2. -P. 161.
94. Tompkins H., Irene E.A. *Handbook of Ellipsometry.* Springer: William Andrew Publishing, -2005. 847 p.
95. Гриценко В.А. Кручинин, В.Н., Просвирин И.П., Новиков Ю. Н., Чин А., Володин В. А. строение и электронная структура α -SiNx:H // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* -2019. -V. 156. -№ 5(11). -P. 1003–1015.
96. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* -1993. -Vol. -14. -№ 11. -P. 1347–1363.
97. Li Y. Fang R., Ding S., Shen Y. Rewritable and non-volatile memory effects based on polyimides containing pendant carbazole and triphenylamine groups // *Macromol. Chem. Phys.* -2011. -V. 212. -№ 21. -P. 2360–2370.
98. Ling Q., Song Y., Ding S.J., Zhu C., Chan D.S.H., Kwong D.L., Kang E.T., Neoh K.G. Non-volatile polymer memory device based on a novel copolymer of N-vinylcarbazole and Eu-complexed vinylbenzoate // *Adv. Mater.* -2005. -V. 17. -№ 4. -P. 455–459.
99. Yen H.-J., Liou G.-S. Solution-processable triarylamine-based high-performance polymers for resistive switching memory devices // *Polym. J.* -2016. -V. 48. -P. 117–138.
100. Yen H.J., Lin K.Y., Liou G.S. High Tg, ambipolar, and near-infrared electrochromic

- anthraquinone-based aramids with intervalence charge-transfer behavior // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* -2012. -V. 50. -№ 1. -P. 61–69.
101. Li Y., Chu Y., Fang R., Ding S., Wang Y., Shen Y., Zheng A. Synthesis and memory characteristics of polyimides containing noncoplanar aryl pendant groups // *Polymer (Guildf)*. Elsevier Ltd, -2012. -V. 53. -№ 1. -P. 229–240.
 102. 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. -V. 48. -№ 2. -P. 379–393.
 103. Liu Y., Zhou Z., Qu L., Zou B., Chen Z., Zhang Y., Liu S., Chi Z., Chen X., Xu J. 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.
 104. Chou Y.H., You N.H., Kurosawa T., Lee W.Y., Higashihara T., Ueda M., Chen W.C. Thiophene and selenophene donor-acceptor polyimides as polymer electrets for nonvolatile transistor memory devices // *Macromolecules*. -2012. -V. 45. -№ 17. -P. 6946–6956.
 105. 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. -V. 44. -№ 24. -P. 9595–9610.
 106. Ayala D., Lozano A.E., De Abajo J., De La Campa J. G. Synthesis and characterization of novel polyimides with bulky pendant groups // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* -1999. -V. 37. -№ 6. -P. 805–814.
 107. Peterson J.D., Vyazovkin S., Wight C.A. Stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate) // *Macromol. Rapid Commun.* -1999. -V. 20. -№ 9. -P. 480–483.
 108. Wu J.-H., Yen H.-J., Hu Y.-C., Liou G.-S. Side-chain and linkage-mediated effects of anthraquinone moieties on ambipolar poly(triphenylamine)-based volatile polymeric memory devices // *Chem. Commun.* -2014. -V. 50, -№ 38. -P. 4915.
 109. Shundrina I.K., Odintsov D.S., Os'kina I.A., Irtegova 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 J. Org. Chem.* -2018. -V. 2018. -№ 26. -P. 3471–3480.
 110. Mazur S., Lugg P.S., Yarnitzky C. Electrochemistry of Aromatic Polyimides // *J. Electrochem. Soc.* -1987. -V. 134. -№ 2. -P. 346–353.
 111. Winograd N., Blount H.N., Kuwana T. Spectroelectrochemical measurement of chemical reaction rates. First-order catalytic processes // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, -1969. -V. 73. -№ 10. -P. 3456–3462.

112. DeAngelis, T. P., Heineman W.R. An Electrochemical Experiment Using an Optically Transparent Thin Layer Electrode // *J. Chem. Educ.* -1976. -V. 53. -P. 594–597.
113. Scherson D.A., Tolmachev Y. V., Stefan I.C. Ultraviolet/Visible Spectroelectrochemistry // *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, -2006.
114. Makarov A.Y., Volkova Y.M., Shundrin L.A., Dmitriev A.A., Irtegova I.G., Bagryanskaya I.Y., Shundrina I.K., Gritsan N.P., Beckmann J., Zibarev A.V. Chemistry of Herz radicals: a new way to near-IR dyes with multiple long-lived and differently-coloured redox states // *Chem. Commun.* -2020. -V. 56. -№ 5. -P. 727–730.
115. Finkelstein M., Petersen R.C., Ross S.D. Electrochemical Degradation of Aryl Sulfonium Salts // *J. Electrochem. Soc.* -1963. -V. 110. -№ 5. -P. 422.
116. Saeva F.D., Morgan B.P. Mechanism of one-electron electrochemical reductive cleavage reactions of sulfonium salts // *J. Am. Chem. Soc.* -1984. -V. 106. -№ 15. -P. 4121–4125.
117. Beckwith A.L.J., Bowry V.W., Ingold K.U. Kinetics of nitroxide radical trapping. 1. Solvent effects // *J. Am. Chem. Soc.* -1992. -V. 114. -№ 13. -P. 4983–4992.
118. Kulszewicz-Bajer I., Rózalska I., Kuryłek M. Synthesis and spectroscopic properties of aniline tetramers. Comparative studies // *New J. Chem. Royal Society of Chemistry*, -2004. -V. 28. -№ 6. -P. 669–675.
119. 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. -V. 42. -№ 7. -P. 1097–1100.
120. Loskutov V.A., Shelkovnikov V.V. Synthesis of hexafluorophosphates of 9-oxo-10-(4-heptyloxyphenyl)thioxanthenium // *Russ. J. Org. Chem.* -2006. -V. 42. -№ 2. -P. 298–301.

ПРИЛОЖЕНИЕ

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°С. 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 МГц, [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 МГц, [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, %: С 64.60, Н 3.52, N 8.70. S 6.63; Найдено, %: С 64.58, Н 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°С. 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 МГц, [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 МГц, [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, %: С 62.53, Н 3.41, N 8.42, S 6.41; Найдено, %: С 62.20, Н 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°С. 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, 2 H, CH_2), 7.42 – 7.44 (d, J = 9.2 Hz, 4H_{Ar}), 7.93 – 7.97 (m, 2H), 8.03 – 8.07 (m, 1H), 8.18 – 8.21 (m, J = 9.2 Hz, 3H + 4H_{Ar}), 8.25 – 8.27 (m, 1H) ppm. Спектр ЯМР ^{13}C (75.5 MHz, [D6]DMSO): δ = 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. $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}$: 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 трёхгорлой 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 (CHCl_3), 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): δ = 4.67 (s, 4H, 2NH_2), 4.84 (s, 2 H, CH_2), 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 ^{13}C (125.8 MHz, [D6]DMSO): δ = 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 (МСВР) m/z : Рассчитанный для $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OS}$: 423.1400 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 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. Добавляли порошок цинка (2 мМоль), перемешивали 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 (CHCl_3), 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 ($\lg \varepsilon$ 4.0). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, [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 МГц, [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 ($\lg \varepsilon$ 4.0). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, [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 МГц, [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 ($\lg \varepsilon$ 4.0). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, [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 МГц, [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 [118], и использован для синтеза **PI 3**. 2-[Бис(4-аминофенил)]аминоантрахинон был синтезирован в соответствии с методом, описанным в статье [79]. Его спектры ^1H , ^{13}C ЯМР и ИК идентичны описанным в [79]. 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.

Синтез тиоксантениевых солей

Соли **4**, **5** были синтезированы в соответствии с описанной методикой [119,120] реакцией соответствующих 2,4-диметил(диэтил)-9*H*-тиоксантен-9-он S-оксидов с гептилфениловым эфиром. В качестве агента для дегидратации использовали смесь метансульфоновой кислоты с пентаоксидом 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.

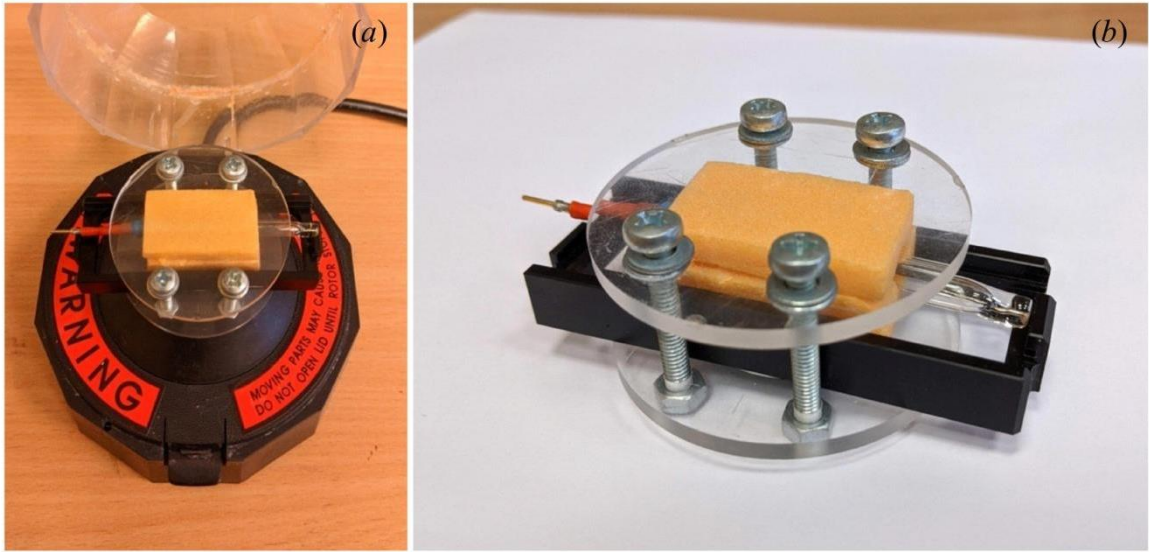


Рисунок 1. Миницентрифуга с модифицированной насадкой для центрифугирования Pt-рабочего электрода для ВА измерений (a) и модифицированная насадка с Pt рабочим электродом (b).



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

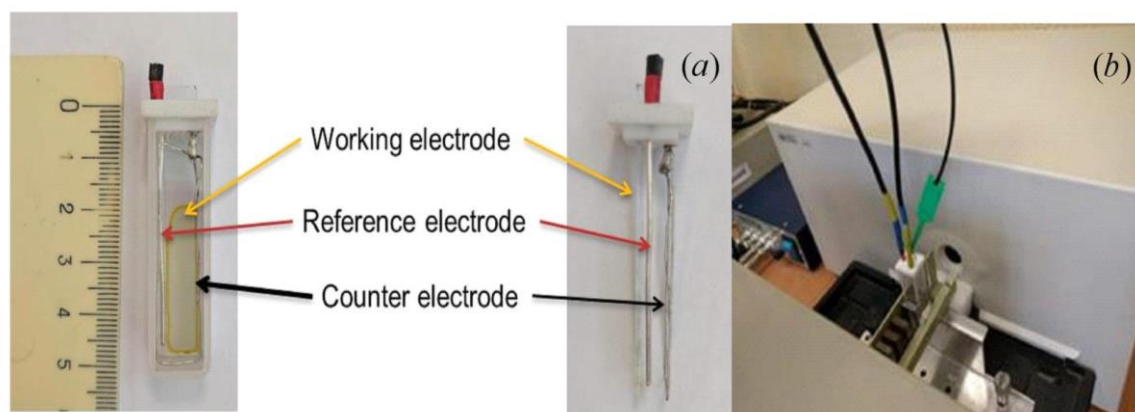


Рисунок п 3. Спектроэлектрохимическая ячейка для изучения электрохромных свойств полиимидных плёнок (а) и её расположение в спектрофотометре (b).

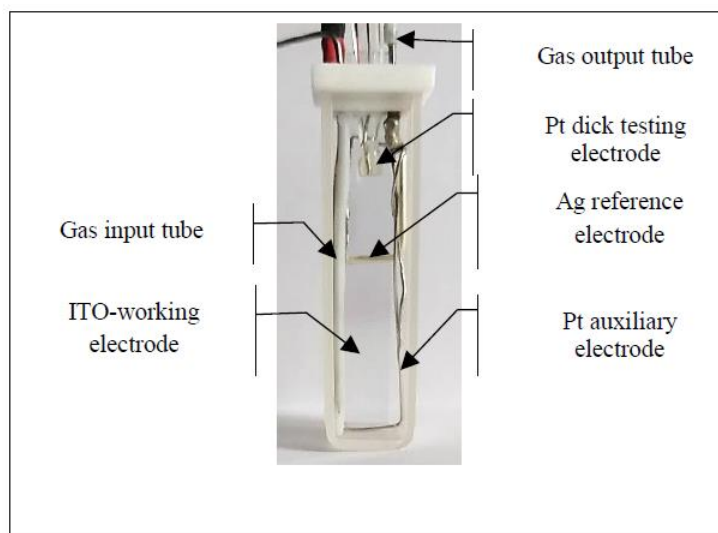


Рисунок п 4. Спектроэлектрохимическая ячейка с прозрачным рабочим электродом ITO и Pt дисковым тестовым электродом.



Рисунок п 5. Центрифуга «Mini-spin» с модифицированной насадкой и специальной камерой для изготовления подложек.

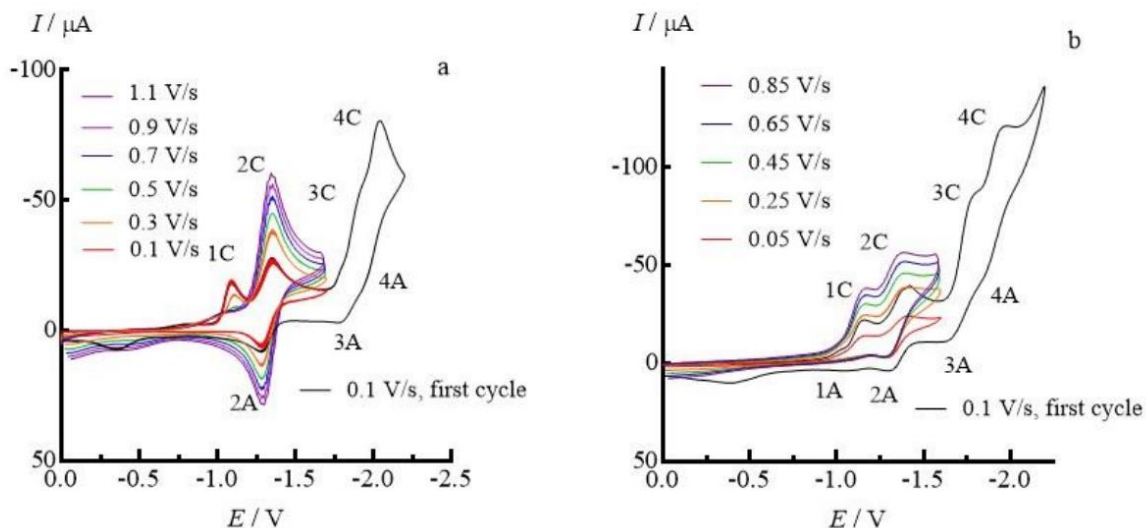


Рисунок п 6. ЦВА 4,4'-динитродифениламина: в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.7$ В при различных скоростях развертки (обозначены цветом) и в диапазоне $0 > E > -2.2$ В, черная кривая первый цикл (а); в MeCN в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.6$ В при различных скоростях развертки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

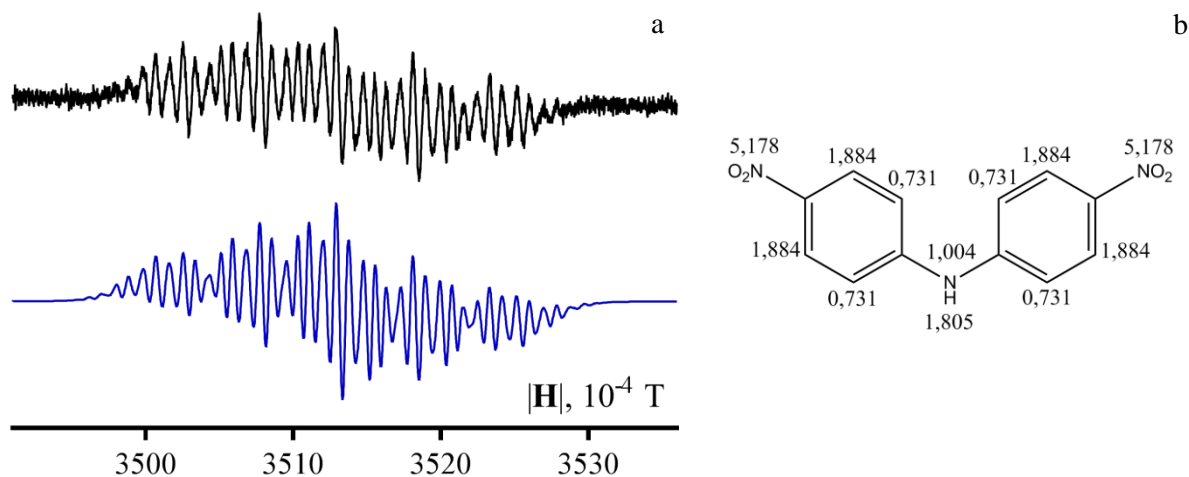


Рисунок п 7. Спектр ЭПР анион-радикала 4,4'-динитродифениламина при стационарном электролизе на потенциале первого пика ЭХВ в MeCN. (Черный спектр-эксперимент, синий спектр-симуляция) (а); ИСТВ ядер ^1H , ^{14}N в анион-радикале (б).

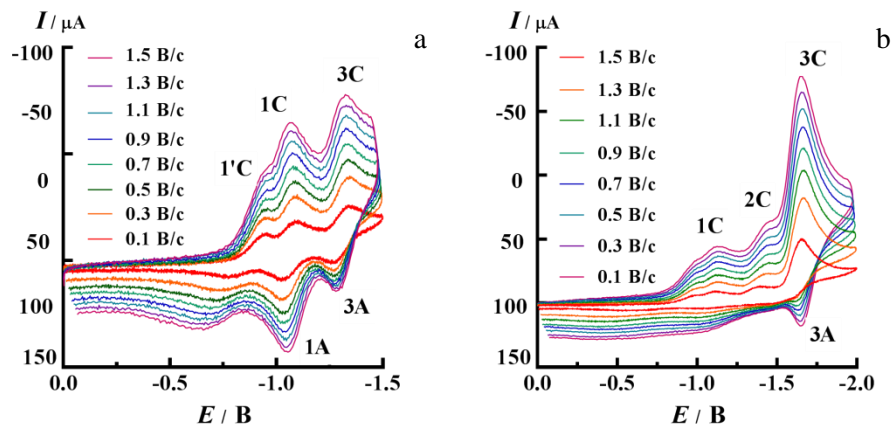


Рисунок п 8. ЦВА **1a** в MeCN при различных скоростях развертки (обозначены цветом) в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.5$ В (а), в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2$ В (б).

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. 3.3 б, основной текст), когда потенциал электролиза равен E^{1C} .

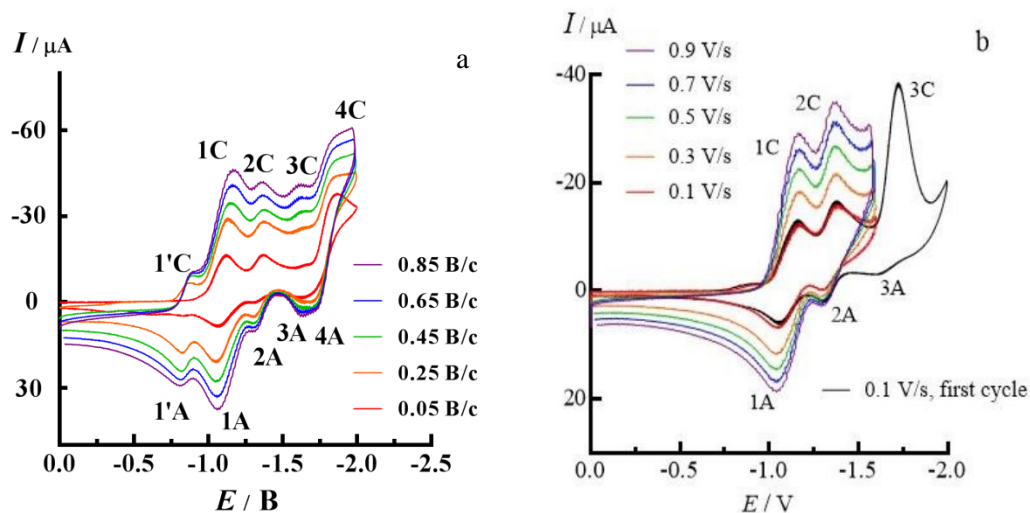


Рисунок п 9. ЦВА **1b** при различных скоростях развертки (обозначены цветом): в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2$ В (а), в MeCN диапазон развертки потенциала $0 > E > -1.7$ В (б).

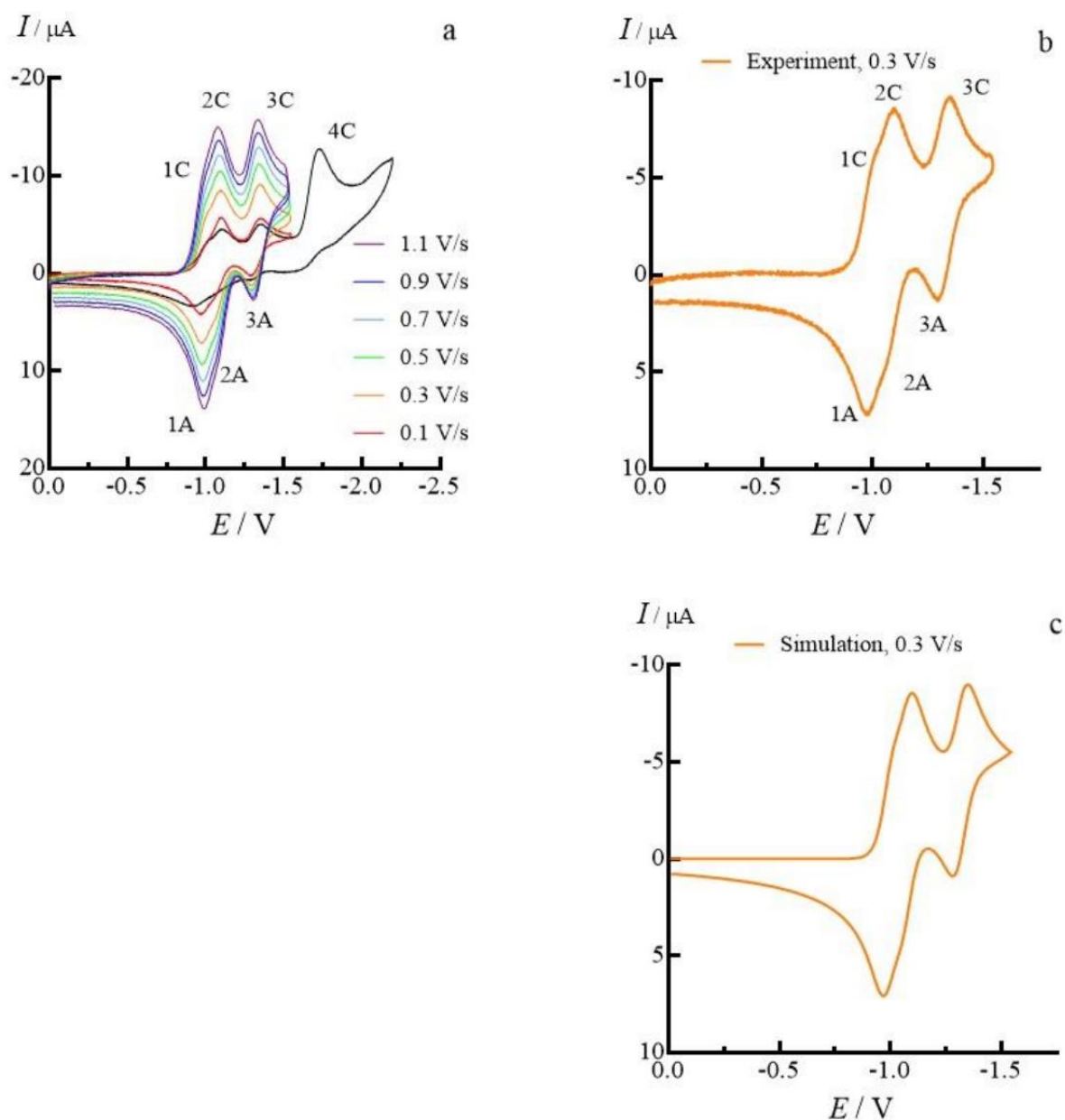


Рисунок п 10. ЦВА **1с** в MeCN: в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.2$ В при скорости развертки потенциала 0.1 В/с (черная кривая) и в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.5$ В с различными скоростями развертки потенциала (обозначены цветом) (а); в диапазоне развертки потенциала $0 >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

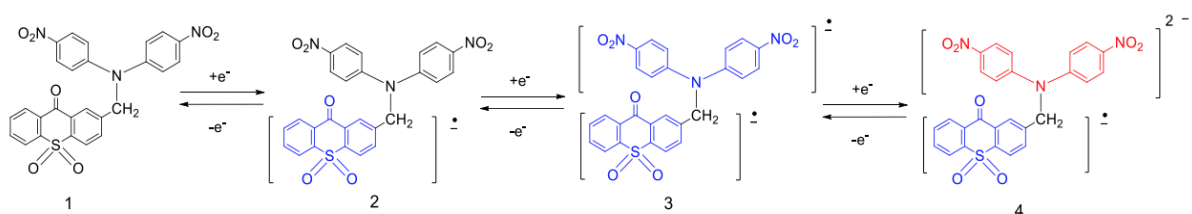


Схема п 1. Механизм ЭХВ **1c** в MeCN в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.5$ В. Синим цветом обозначены фрагменты анион-радикала, красный цвет - дианионный фрагмент (цифрами обозначены частицы, показанные в таблице п 1).

Таблица п 1. Параметры^a моделирования циклических вольтамперограмм электрохимического восстановления **1c** в MeCN.

| C, ммоль | $D \times 10^5 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ | | | | S ^b | $E_{1/2}^S$ ^d , В | $k_s^{(S)e}$, см с ⁻¹ |
|--------------------|---|------|--------------------|--------------------|----------------|------------------------------|-----------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | | |
| <i>0.21</i> | 0.68 | 0.52 | <i>0.52</i> | <i>0.52</i> | 1 2 3 | -0.982 -1.082 -1.322 | 0.1 0.1 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 ЦВА 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 на вольтамперной кривой ЭХВ **1c** в MeCN, пик 3С соответствует обратимому переносу третьего электрона. Отметим также, что форма ЦВА кривой предположительно зависит от коэффициента диффузии (D) нейтрального соединения **1c** (частица **1**, табл. 3.1). Изменение коэффициента диффузии D для частиц **3**, **4** не оказывает заметного влияния на форму ЦВА кривой. В связи с этим коэффициенты диффузии для частиц **3**, **4** были приняты такими же, как для частицы **2**.

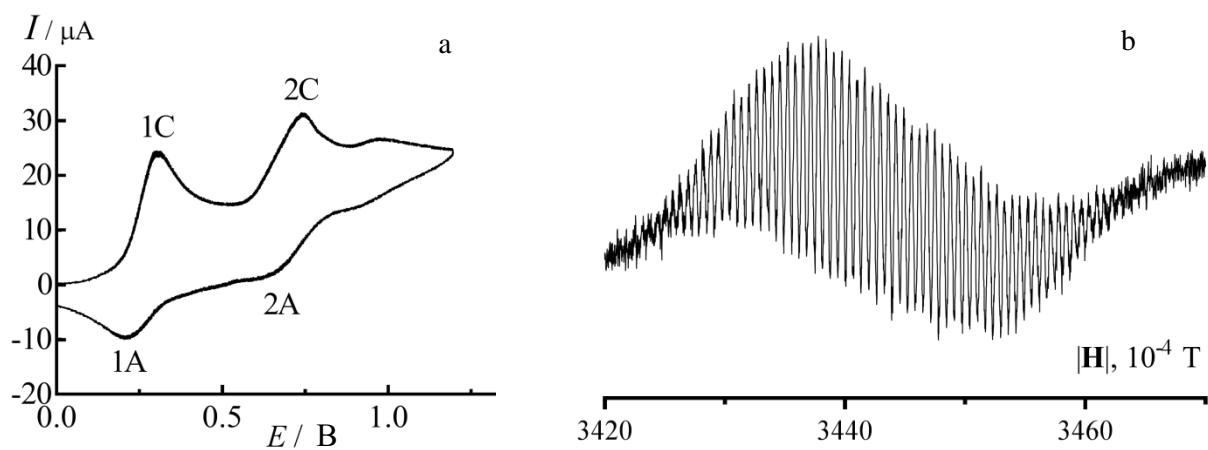


Рисунок п 11. ЦВА соединения **2b** в MeCN в диапазоне развертки потенциала $1.2 > E > 0$ В (а), Спектр ЭПР катион-радикала **2b**, полученный при стационарном электролизе на потенциале первого пика электрохимического окисления (b).

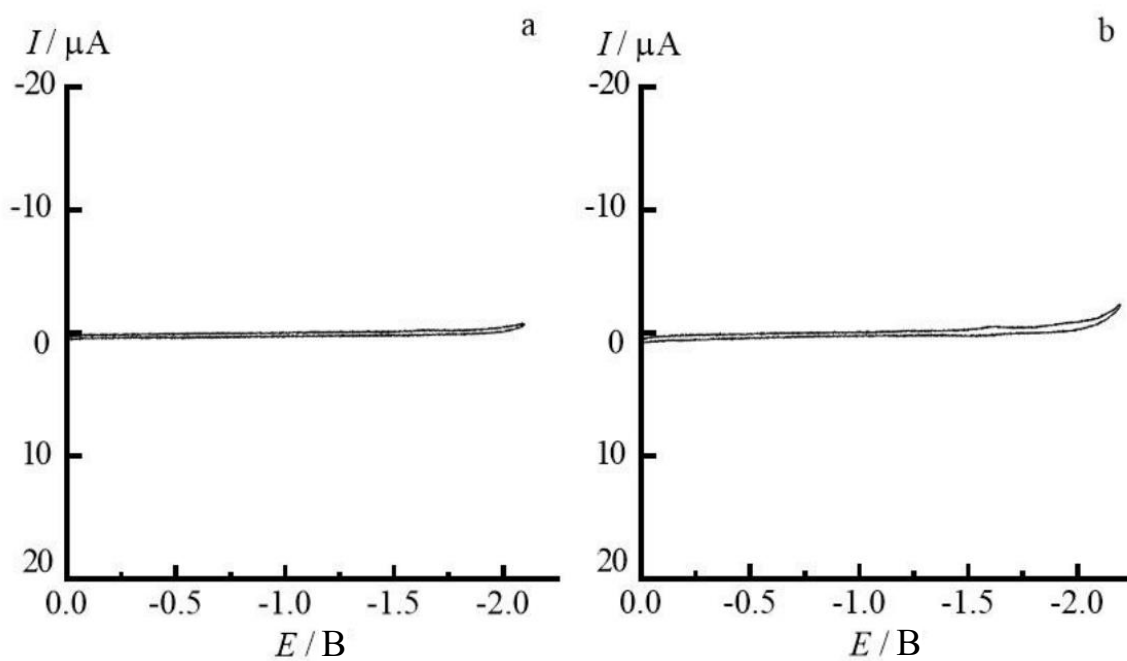


Рисунок п 12. ЦВА **2c** (а), **2d** (b) в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0.0 > E > -2.2$ В:

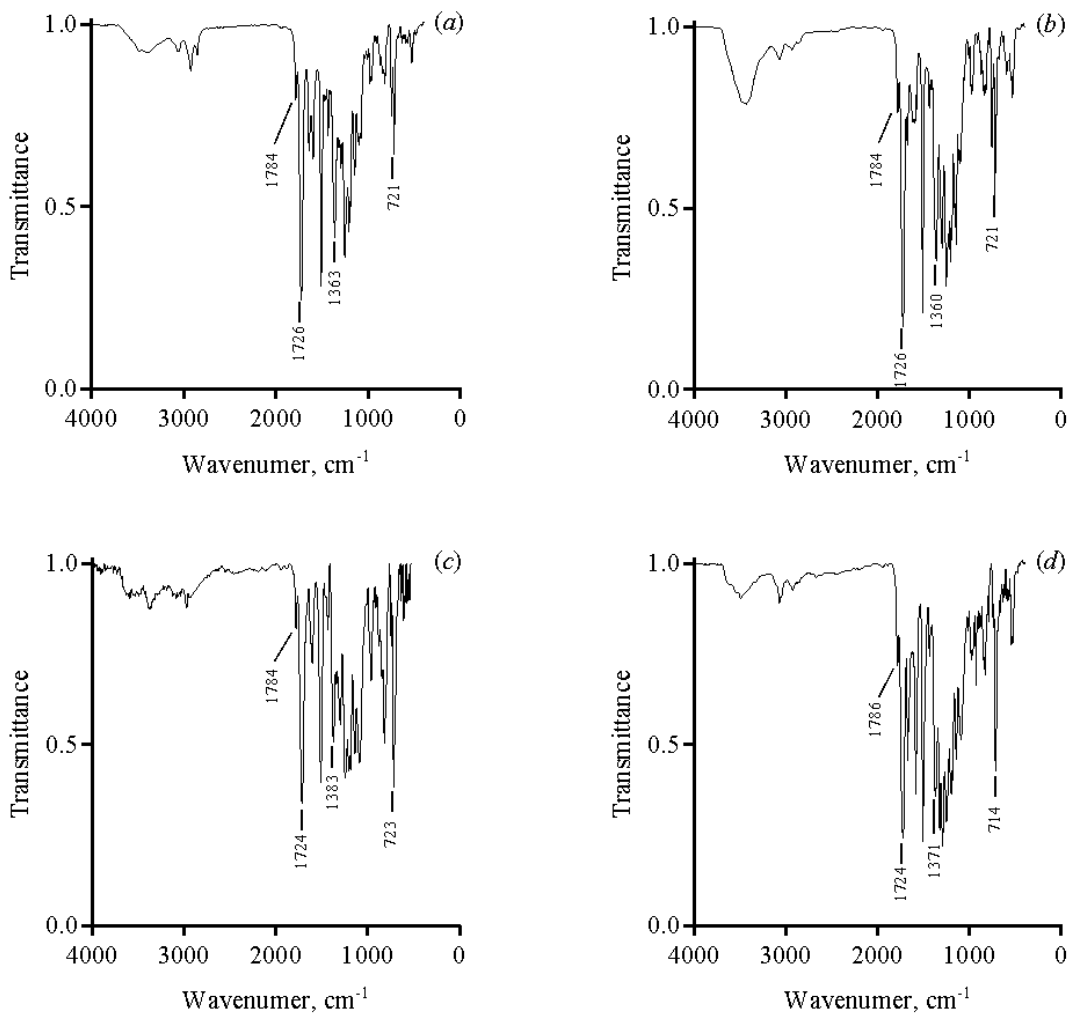


Рисунок п 13. ИК спектры **PI 1-4**: (a) **PI 1**, (b) **PI 2**, (c) **PI 3**, (d) **PI 4**. ИК-спектры показывают характерные частоты асимметричных и симметричных валентных колебаний групп C=O при 1784 ± 2 , 1724 ± 2 cm^{-1} соответственно, частоты валентных колебаний C-N при 1364 ± 7 cm^{-1} и деформационные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

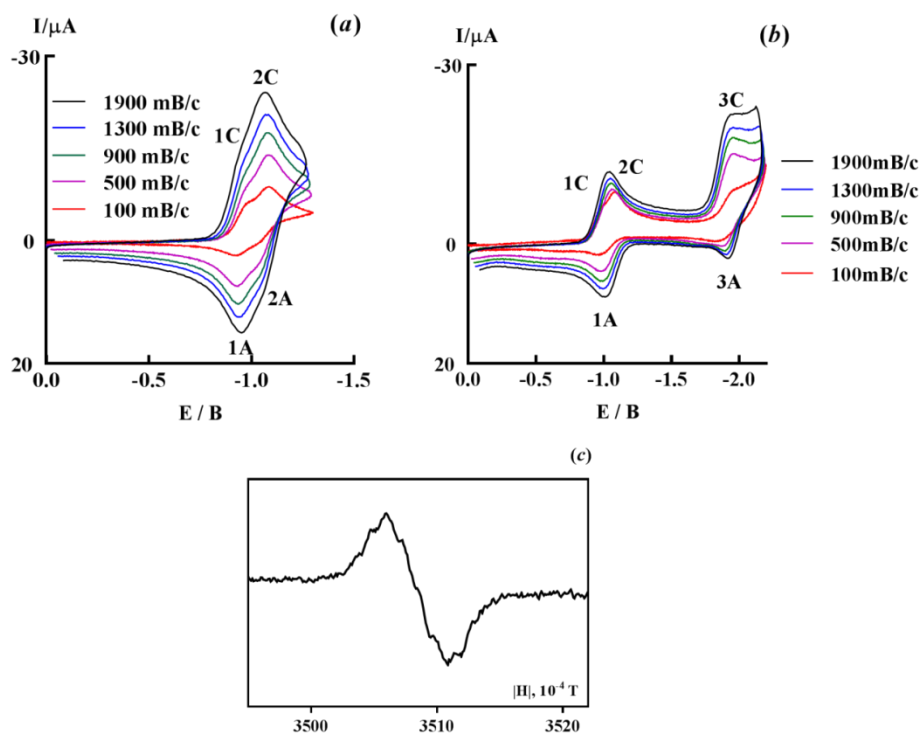


Рисунок п 14. Циклические вольтамперограммы 6-FDA в ДМФ в диапазоне развертки потенциала $0.0 > E > -1.3$ В (а), в диапазоне развертки потенциала $0.0 > E > -2.1$ В при различных скоростях развертки потенциала (обозначены цветом) (б), Спектр ЭПР анион-радикала 6-FDA, полученного при стационарном электролизе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

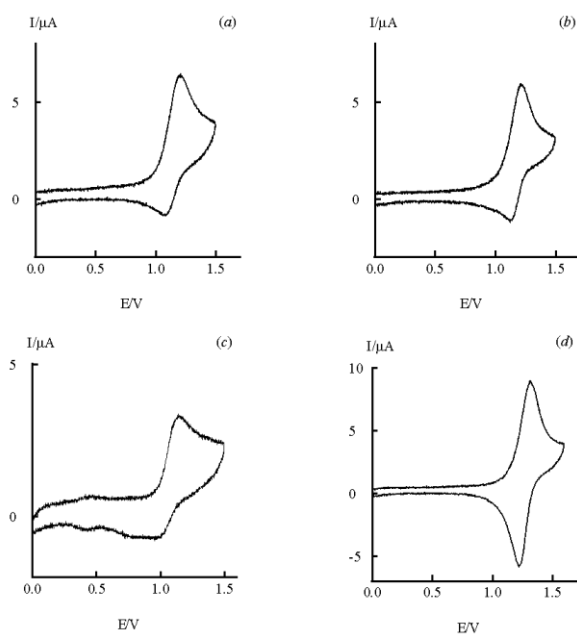


Рисунок п 15. ЦВА кривые: **PI 1** (а), **PI 2** (б), **PI 3** (с), **PI 4** (д) полученные в MeCN в режиме ЭХО.

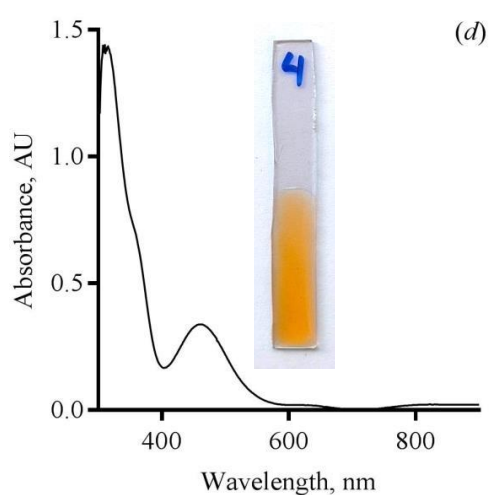
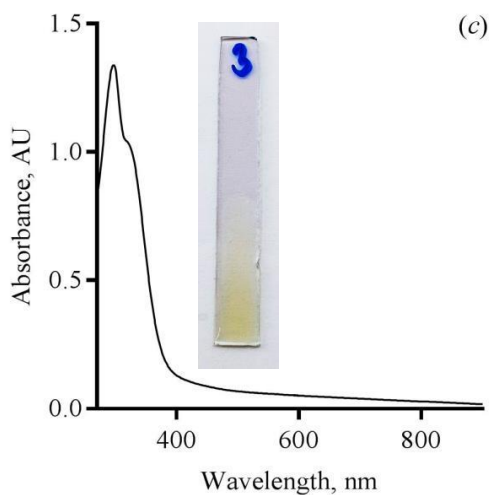
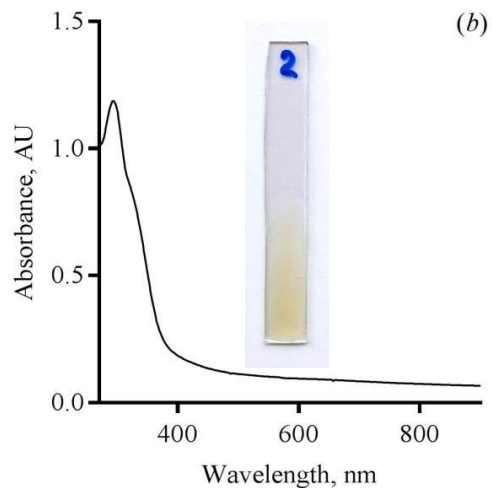
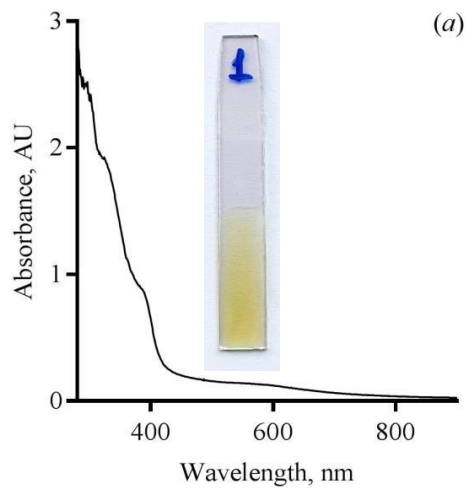


Рисунок п 16. UV-Vis-NIR спектры плёнок: **PI 1** (a), **PI 2** (b), **PI 3** (c), **PI 4** (d) вместе с фотографиями ИТО-электродов на поверхность которых нанесены плёнки.

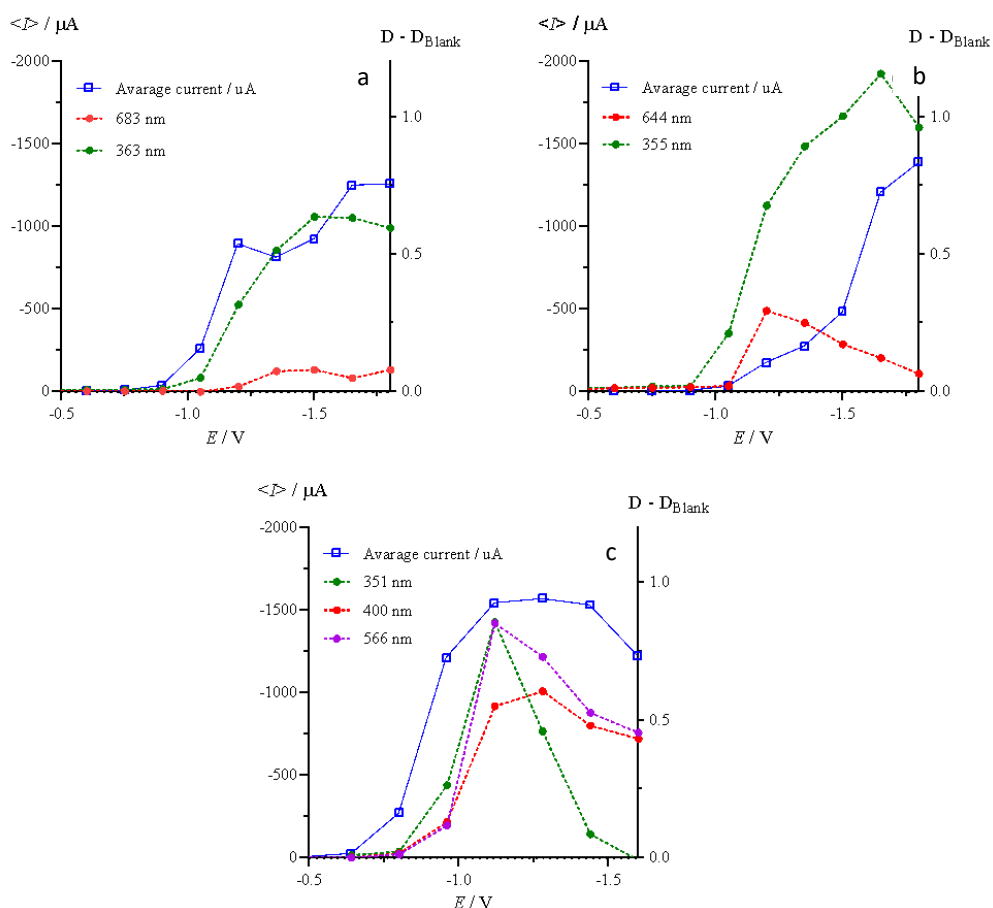


Рисунок п 17. Зависимости тока, усредненного по шагу задержки потенциала (10 с) (левая ось) и выбранных полос поглощения (обозначены цветом, правая ось), от приложенного потенциала в электрохромных экспериментах с пленками ПИ: **PI 1** (a), **PI 2** (b), **PI 4** (c)

Среднее значение тока на каждом шаге потенциала (рис. п 17) было получено путём усреднения спада тока за временной интервал потенциальной ступени (t_{step}) с использованием следующего уравнения: $\langle I \rangle = \int_0^{t_{step}} I(t) dt / t_{step}$, где $I(t)$ – зависимость тока от времени, наблюдаемая на каждом шаге (ступени) развертки потенциала с задержкой по времени t_{step} .

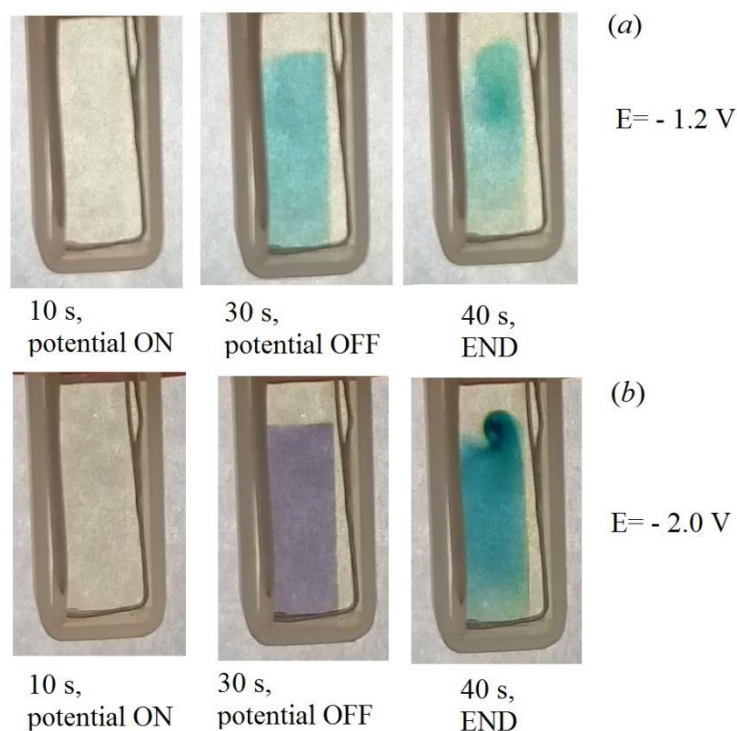


Рисунок п 18. Изображения рабочего электрода ИТО при измерениях методом с использованием ОПЭ соединения 2: (a) $E = -1.2$ В, одноэлектронный процесс: $t = 10$ с (потенциал включен), 30 с (потенциал выключен), 40 с (конец наблюдения); (b) $E = 2.0$ В, двухэлектронный процесс: $t = 10$ с (потенциал включен), 30 с (потенциал выключен), 40 с (конец наблюдения)

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

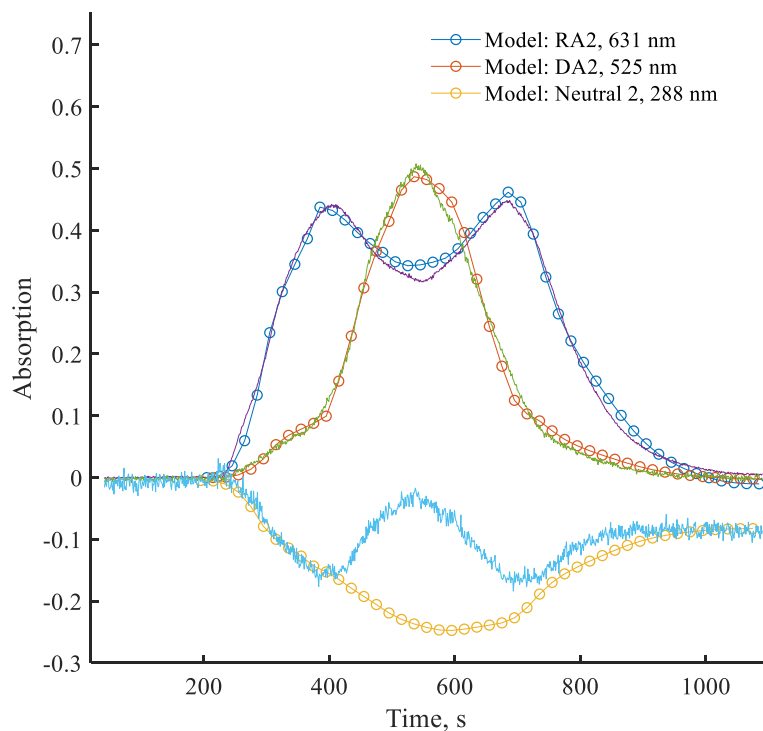


Рисунок п 19. Кинетика спектроэлектрохимического восстановления на выбранных длинах волн для соединения **2** и соответствующее моделирование в приближение ЕЕ-процесса с двумя строго обратимыми одноэлектронными процессами для ЭХВ соединения **2**. (сплошные кривые - эксперимент, кривые с кружками - модель).

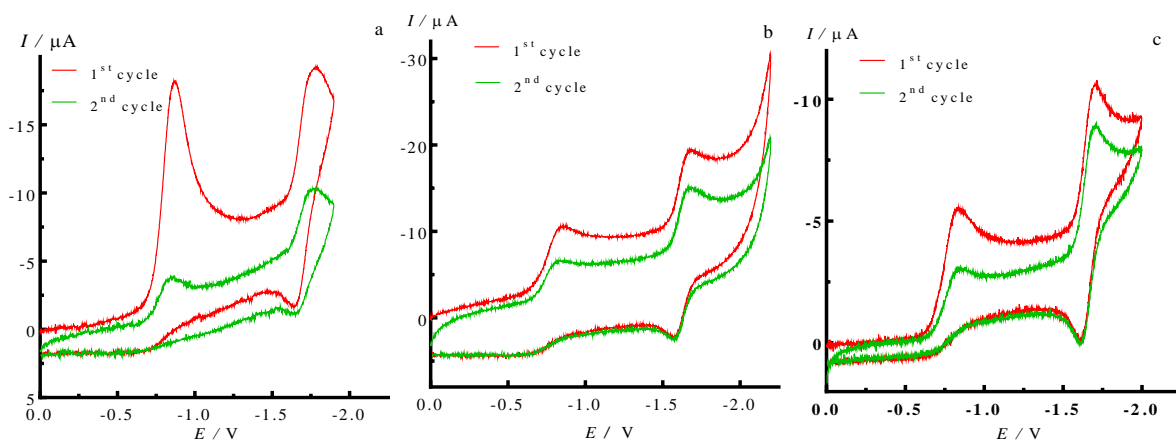


Рисунок п 20. (а) ЦВА соединения **5** в MeCN; (b, c) ВА соединений **4**, **5** в ДМФ (без продувки Ag между циклами, $\nu = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$).

Таблица п 2. Параметры^a моделирования ЦВА кривых для ЭХВ соединения **1** в MeCN.

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

[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



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

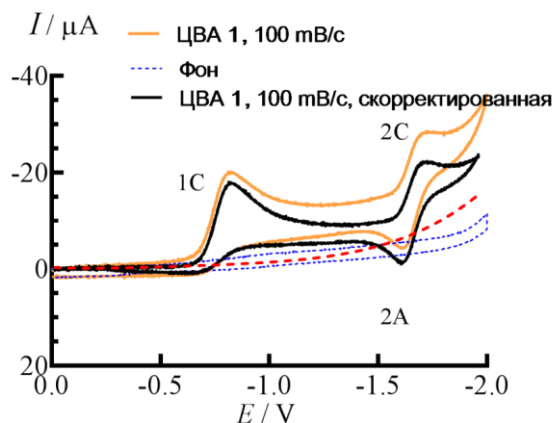


Рисунок п 21. ЦВА кривая соединения **4** ($v = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, желтая линия), её поправка на фоновый ток (черная линия) и эмпирическая оценка миграционного тока (красная пунктирная линия), возникающего как следствие заряженной формы депольризатора **4**.

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

$I_{\text{mig}} = -(3.557 \cdot 10^{-7} - 2.08 \cdot 10^{-6}(E) + 7.723 \cdot 10^{-6}(E)^2 + 7.844 \cdot 10^{-6}(E)^3 + 3.29 \cdot 10^{-7}(E)^4)$ (А), который был добавлен к численно рассчитанным ВА кривым.

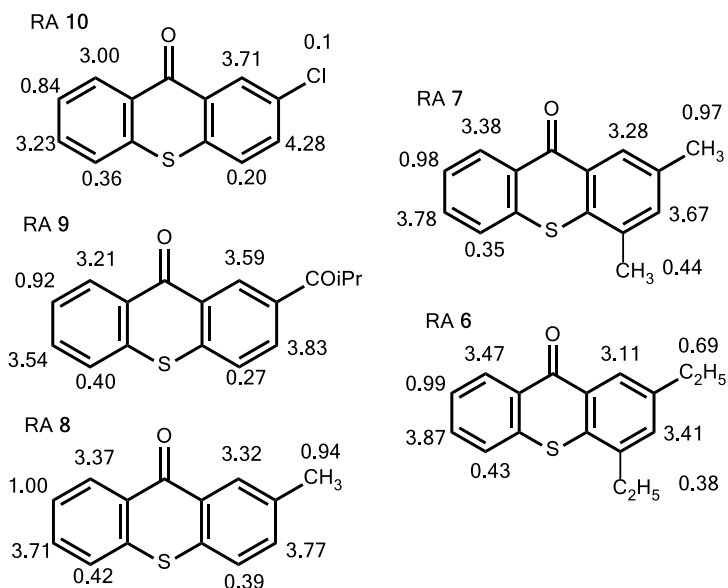


Рисунок п 22. Структурные формулы и экспериментальные константы СТВ (Гс) анион-радикалов **6-10** в MeCN.

Таблица п 3. Потенциалы пиков^a (В) электрохимического восстановления 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.