

УДК 544.653.3:[547.818.9+678.744.33]

DOI: 10.15372/KhUR2024585

EDN: NWGNAG

Синтез и электрохимические свойства 2-[4-(2-метакрилоил)-пиперазин-1-ил-метил]-9H- тиоксантен-9-он-S,S-диоксида и его сополимера с метилметакрилатом

Д. С. ОДИНЦОВ, И. Г. ИРТЕГОВА, И. А. ОСЬКИНА, И. К. ШУНДРИНА, Л. А. ШУНДРИН

*Институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск. Россия**E-mail: odintsov@nioch.nsc.ru*

(Поступила 30.05.2024; после доработки 19.06.2024; принята к печати 12.07.2024)

Аннотация

На основе 2-(пиперазин-1-илметил)-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксида и метакрилоилхлорида синтезирован 2-[4-(2-метакрилоил)-пиперазин-1-ил-метил]-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксид **1**, представляющий собой электрохимически активный мономер, последующая радикальная сополимеризация которого с метилметакрилатом приводит к электроактивному сополимеру (PMMA-co-ThxSO₂) с соотношением метилметакрилатных фрагментов цепи и пendants (боковых) групп 9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксидной структуры, равным 95 : 5 соответственно. Методом циклической вольтамперометрии показано, что электрохимическое восстановление (ЭХВ) соединения **1** в ацетонитриле (MeCN) является двухэлектронным двухстадийным процессом с образованием долгоживущих анион-радикала на первой одноэлектронной стадии и нестабильного дианиона на второй стадии. Электрохимическое восстановление PMMA-co-ThxSO₂ связано с восстановительной электрохимической активностью пendants группы, а его механизм сходен с механизмом ЭХВ мономера **1**. Данное соединение представляет собой полимер с пendants группами, играющими роль эффективных ловушек электронов при транспорте заряда внутри тонкой пленки сополимера, и может быть использован в технологиях резистивной памяти (ReRAM – Resistive Random Access Memory) в качестве активного рабочего слоя мемристоров.

Ключевые слова: тиоксантенон, радикальная сополимеризация, электрохимическое восстановление, циклическая вольтамперометрия, ловушки электронов, мемристор

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из важнейших задач микроэлектроники является разработка устройств, обладающих свойствами универсальной памяти, сочетающей в себе высокую производительность, неограниченное число циклов переключения оперативной памяти и энергонезависимость флэш-памяти. Одним из наиболее перспективных кандидатов для создания такой памяти выступает мемристор [1, 2], который

считается четвертым фундаментальным пассивным элементом схемы для хранения информации в виде сопротивления [3]. Наряду с неорганическими материалами, используемыми в качестве активных сред мемристоров [4], органические полимеры также рассматриваются как перспективные материалы для активных рабочих диэлектрических слоев мемристоров благодаря их хорошей пленкообразующей способности, совместимости с металлическими и полупроводниковыми платформами, структурной

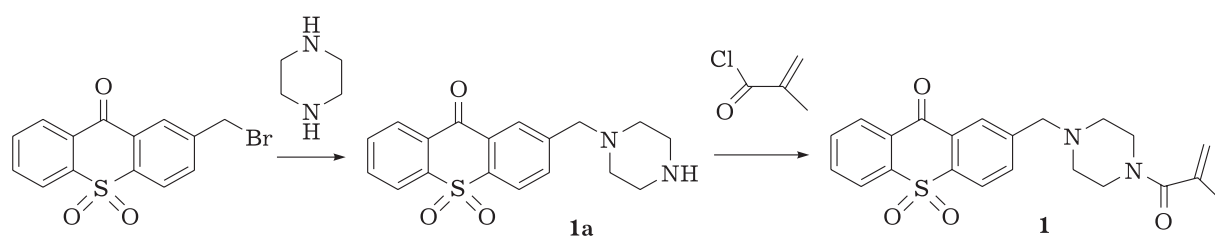


Схема 1. Синтез 2-[4-(2-метакрилоил)-пиперазин-1-ил-метил]-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксида **1**.

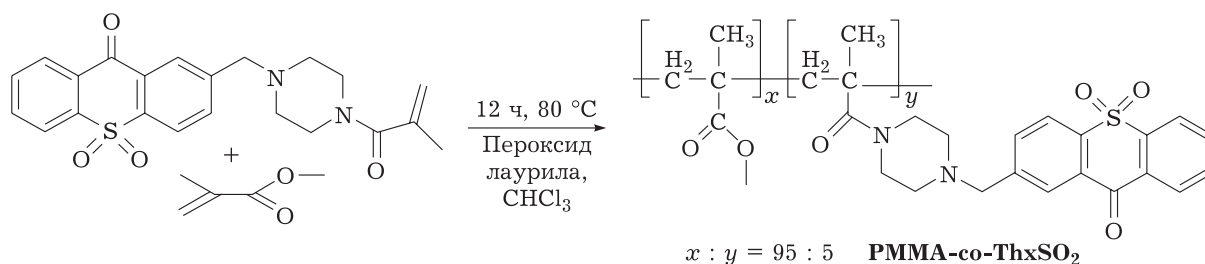


Схема 2. Синтез сополимера метилметакрилата с 2-[4-(2-метакрилоил)-пиперазин-1-ил-метил]-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксидом (здесь и на рис. 1, 3: PMMA-co-ThxSO₂).

гибкости, простоте изготовления трехмерных многослойных структур/решеток и достаточной термической стабильности [5, 6]. Кроме того, ключевые электрические свойства органических полимеров, в частности ширину запрещенной зоны (E_g), можно относительно легко варьировать, изменяя структуру полимерной цепи или химическое строение связанных с цепью пendants (боковых) групп [5, 7]. Важно, что пendants группы определенного строения могут служить эффективными ловушками электронов [8]. В этом ключе сополимеры метилметакрилата рассматриваются как перспективные материалы для мемристорной памяти, в том числе для разработки гибкой матрицы ячеек памяти [9].

Исследованные нами ранее 9H-тиоксантен-9-оны (тиоксантеноны) оказались сильными акцепторами электронов, способными образовывать долгоживущие анион-радикалы [10]. Тиоксантеноны нашли практическое применение в качестве боковых групп при разработке электроактивных амбиполярных полиимидов [11], которые характеризуются высокой термической стабильностью, низкими окислительно-восстановительными потенциалами и E_g (3.15–3.42 эВ) [12]. Устройства памяти типа металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) на основе этих полиимидов продемонстрировали энергонезависимое поведение WORM (write once – read many times) [13]. На примере сополимера метилметакрилата, содержащего 9H-тиоксантен-9-оновую пendants группу, нами впервые показано, что транспорт

заряда в тонкой пленке такого сополимера количественно описывается моделью фонон-облегченного туннелирования, а тиоксантеноновые группы являются ловушками электронов, ответственными за транспорт заряда [8].

В отличие от 2-метил-9H-тиоксантен-9-она – прекурсора пendants группы – потенциал электрохимического восстановления (ЭХВ) его диоксидного производного (2-метил-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксида) намного менее отрицателен (–1.70 и –1.12 В соответственно) [10], что означает большее сродство к электрону диоксида по сравнению с его неокисленным аналогом. Тогда, если использовать этот диоксид в качестве пendants группы в сходном по строению сополимере, энергетические уровни высшей занятой и низшей вакантной молекулярных орбиталей (ВЗМО/НВМО) 9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксидной структуры будут более глуболежащими внутри довольно широкой запрещенной зоны метилметакрилата (4.5 эВ) [14]. Это может привести к изменению параметров транспорта заряда в рабочем диэлектрическом слое и к мемристормому эффекту в резистивном запоминающем устройстве на основе такого сополимера.

Цель настоящей работы – синтез и исследование электрохимических свойств мономера 2-[4-(2-метакрилоил)-пиперазин-1-ил-метил]-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксида **1** (схема 1) и его сополимера с метилметакрилатом – PMMA-co-ThxSO₂ (схема 2), пendants группа которого на основе тиоксантен-9-она S,S-диоксида представляла бы собой “глубоколежащую” ловуш-

ку электронов, с перспективой применения такого сополимера в мемристорных технологиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

2-(Бромометил)-9H-тиоксантен-9-он был синтезирован, как описано в работе [15]. Метилметакрилат (MMA, квалификация “х. ч.”, Shanhai Chemical Reagent Co., Ltd., Китай) трижды промывали водным раствором гидроксида натрия (5 мас. %), а затем деионизированной водой до нейтральной реакции среды. После сушки безводным сульфатом магния MMA перегоняли в вакууме над CaH_2 , а затем хранили в атмосфере азота при -20°C . Использовали товарные пероксид лаурила (99 %, Acros Organics, США), безводный пиперазин (Alfa Aesar, США), метакрилоил хлорид (Sigma-Aldrich, США). Дихлорметан сушили над хлоридом кальция. Для электрохимических исследований использовали специальный “особо сухой” ацетонитрил (MeCN, Sigma-Aldrich, США), хранившийся над молекулярными ситами 3 Å.

Методики синтеза

2-(Пиперазин-1-ил-метил)-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксид (1a). К раствору 0.245 г (0.0028 моль) пиперазина в 30 мл хлороформа прикапывали раствор 0.318 г (0.00094 моль) 2-(бромометил)-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксида в 30 мл хлороформа в течение 0.5 ч. Реакционную массу перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре, промывали водой (3×20 мл), органический слой сушили сульфатом магния, растворитель отгоняли в вакууме ротационного испарителя. Выход соединения **1a** – 0.31 г, 96 %. Спектр ЯМР ^1H , $\text{DMSO}-d_6$, δ , м. д.: 8.29–8.27 (м, 1H), 8.23–8.17 (м, 3H), 8.08–8.04 (м, 1H), 7.98–7.94 (м, 2H), 3.70–3.65 (м, CH_2 , 3H), 2.85–2.82 (м, CH_2 , 3H), 2.47–2.42 (м, CH_2 , 4H). Полученный амин **1a** использовали на следующей стадии (см. схему 1) без очистки.

2-[4-(2-Метакрилоил)-пиперазин-1-ил-метил]-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксид (1). В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную термометром и капельной воронкой с противодавлением, загружали при перемешивании на магнитной мешалке 20 мл дихлорметана, 0.19 мл (0.0014 моль) триэтиламина, 0.31 г (0.009 моль) соединения **1a** и охлаждали смесь до 0°C . При этой темпера-

туре и перемешивании добавляли по каплям раствор 0.13 мл (0.0014 моль) метакрилоилхлорида в 20 мл дихлорметана в течение 0.5 ч. Доводили температуру реакционной смеси до комнатной и перемешивали в течение 1 ч, промывали водой до нейтральной реакции среды. Органический слой сушили сульфатом магния, растворитель отгоняли в вакууме ротационного испарителя. Остаток хроматографировали на силикагеле. Элюент CHCl_3 . Выход соединения **1** – 0.17 г, 46 %. Внешний вид – порошок желтоватого цвета, т. пл. 127°C с разложением. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1672 ($\text{C}=\text{O}$), 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1593 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м. д.: 8.33–8.31 (д, 1H, $J = 7.6$ Гц), 8.28–8.26 (м, 1H), 8.16 (д, 1H, $J = 7.6$ Гц), 8.14–8.11 (м, 1H), 7.88–7.85 (м, 2H), 7.80–7.76 (м, 1H), 5.16 (м, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.01 (м, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.65 (с, 2H, CH_2), 3.65–3.49 (м, 4H), 2.50–2.44 (м, 4H), 1.93 (с, 3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 178.4, 171.0, 144.4, 140.9, 140.2, 139.6, 134.7, 134.6, 133.2, 130.6, 130.6, 129.1, 129.1, 123.8, 123.4, 115.5, 61.8, 53.3, 53.0, 46.7, 41.2, 20.5. Масс-спектр: 410.1295 [M^+]. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$. $M = 410.1292$.

Сополимер PMMA-co-ThxSO₂. Сополимер метилметакрилата и 2-[4-(2-метакрилоил)-пиперазин-1-ил-метил]-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксида (PMMA-co-ThxSO₂) синтезирован методом радикальной полимеризации в диметилформамиде с использованием лаурилпероксида в качестве инициатора (см. схему 2).

Метилметакрилат (0.390 г, 3.9 ммоль), 2-[4-(2-метакрилоил)-пиперазин-1-ил-метил]-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксид (0.084 г, 0.21 ммоль) и лаурилпероксид (0.038 ммоль) растворяли в 2 мл хлороформа. После этого реакционную смесь перемешивали 12 ч при 80°C в атмосфере аргона. По завершении реакции синтезированный полимер осаждали в метанол (25 мл) и полученную дисперсию центрифугировали для отделения осадка. Осадок дважды переосаждали растворением полимера в хлороформе и сушили в вакуумной печи при 60°C . Выход PMMA-co-ThxSO₂ – 87 %. Структура сополимера подтверждена методом ЯМР ^1H (рис. 1), молярное соотношение звеньев MMA и 2-[4-(2-Метакрилоил)-пиперазин-1-ил-метил]-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксида в сополимере ($x : y = 95 : 5$). Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м. д.: 8.40–8.30 (д, H_{ap}), 8.29–8.25 (H_{ap}), 8.22–8.08 (H_{ap}), 7.93–7.83 (H_{ap}), 7.82–7.74 (H_{ap}), 3.65 (CH_2), 3.57 (OCH_3), 2.56–2.36 (CH_2), 2.07–1.33 (CH_2), 1.09–0.68 (CH_3). Элементный состав, %: C 60.12; H 7.82; N 0.36; S 0.42.

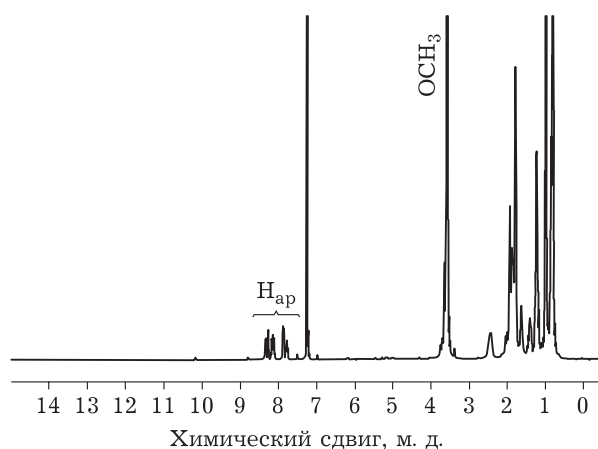


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H сополимера PMMA-co-ThxSO₂ в растворе CDCl₃. H_{ар} – сигналы протонов ароматической системы. Обозн. см. схема 1.

Физико-химические методы исследования

ИК-спектр соединения **1** регистрировали в таблетках KBr с помощью спектрометра Vector-22 (Bruker, Германия), спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали для раствора в CDCl₃ с использованием спектрометра Bruker AV-400 (рабочие частоты 400.13 и 100.61 МГц соответственно) при комнатной температуре (внутренний стандарт – CDCl₃). Химические сдвиги сигналов углерода и остаточных протонов: CDCl₃ (7.24 и 76.9 м. д. для ^1H и ^{13}C соответственно). Температуру плавления измеряли на приборе FP-900 (Mettler Toledo, Швейцария). Масс-спектр высокого разрешения (EI, 70 эВ) зарегистрирован на спектрометре DFS (Thermo Electron, США). Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, элюент CHCl₃.

Циклическая вольтамперометрия

Циклические вольтамперограммы восстановления (ЦВА-кривые) 1.19 мМ раствора мономера **1** и ~1 % раствора PMMA-co-ThxSO₂ в MeCN

(в качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор Et₄NClO₄) измеряли при 295 К. Перед измерениями растворенный кислород удаляли путем пропускания потока аргона через раствор. Измерения проводили с помощью потенциостата PG 310 USB (НЕКА Elektronik GmbH, Германия) в стеклянной электрохимической ячейке объемом 7 мл, подключенной к потенциостату по трехэлектродной схеме. В качестве рабочего электрода использовали стационарный дисковый Pt-электрод площадью 0.0122 см², откалиброванный с использованием ферроцен-карбоновой кислоты. Электродом сравнения служил насыщенный водный каломельный электрод (НКЭ, Fe⁽⁺⁾Cr₂/Fe⁽⁰⁾Cr₂ vs НКЭ ~0.38 В в MeCN) [16], подключенный к ячейке через стеклянный мост с капилляром Лунгина, содержащий 0.1 М раствор фонового электролита в MeCN. Вспомогательным электродом служила спираль из Pt-проволоки. Потенциалы пиков указаны относительно НКЭ. Внутреннее сопротивление ячейки (R) составляло 2000 Ом (LCR-метр GW INSTEK, LCR-816, Тайвань).

Молекулярно-массовые характеристики

Молекулярно-массовые характеристики получены методом гель-проникающей хроматографии с помощью хроматографа Agilent LC-1200 (Agilent Technologies, США), оснащенного колонкой (для смешивания с гелем) PL 1110-6500 толщиной 5 мкм. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран со скоростью потока 1 мл/мин при 40 °С. Для калибровки хроматографа использовали стандарты полистирола (Waters Corp., США). Соответствующие экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием синхронного термоанализатора STA 409 (Netzsch, Германия)

ТАБЛИЦА 1

Выход, молекулярные массы, индекс полидисперсности (PDI), температура стеклования (T_g) и результаты термогравиметрического анализа сополимера PMMA-co-ThxSO₂

Полимер	Выход, %	M_n , кДа	M_w , кДа	PDI	T_g , °С	$T_{3\%}$, °С, He
PMMA-co-ThxSO ₂	87	36	64	1.78	128	310

Примечание. M_n – среднечисленная молекулярная масса; M_w – средневесовая молекулярная масса, $PDI = M_w/M_n$; PMMA-co-ThxSO₂ – сополимер метилметакрилата и 2-[4-(2-метакрилоил)-пиперазин-1-ил-метил]-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксида (мономера **1**).

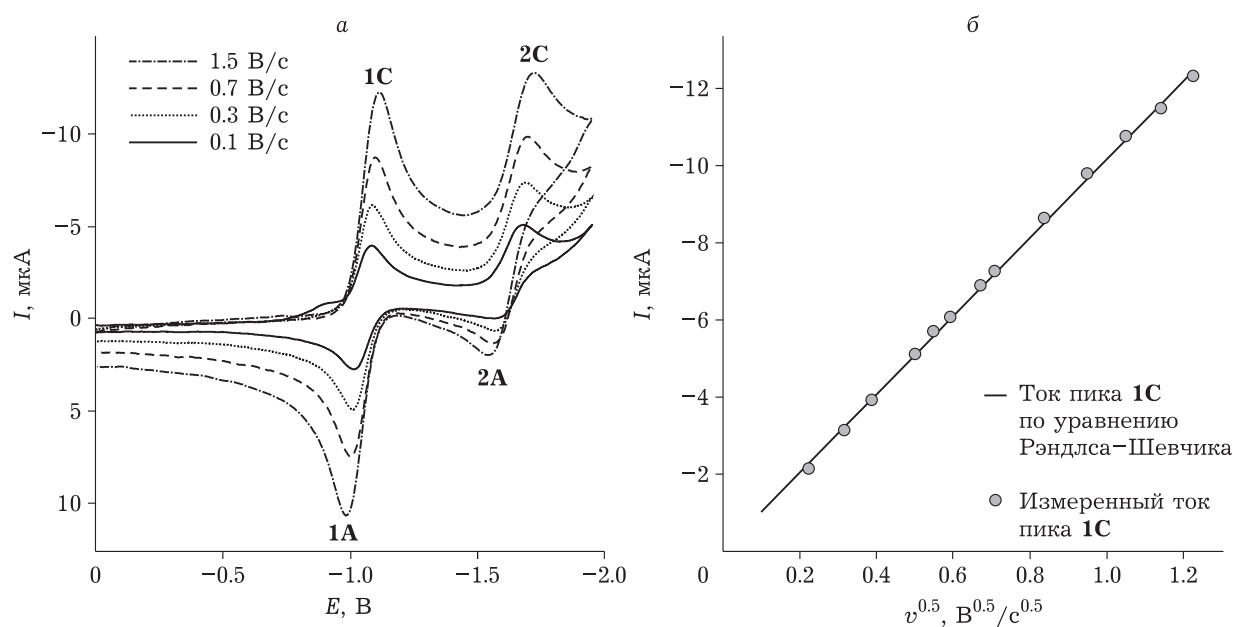


Рис. 2. а – Вольтамперные кривые электрохимического восстановления 2-[4-(2-метакрилоил)-пиперазин-1-ил-метил]-9Н-тиоксантен-9-он-S,S-диоксида (мономер **1**) в ацетонитриле на Pt-электроде (относительно насыщенного водного каломельного электрода) при различных скоростях развертки потенциала; б – линейная зависимость тока катодного пика 1С восстановления мономера **1** от скорости развертки потенциала (v).

при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Температуру стеклования (T_g) определяли по кривым ДСК как центр перехода во втором цикле нагрева в потоке гелия (см. табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические свойства мономера **1**

Мономер **1** получали в две стадии, используя в качестве исходного соединения 2-(бромометил)-9Н-тиоксантен-9-он-S,S-диоксид (см. схему 1). Строение и чистота полученного мономера подтверждены методами ЯМР и масс-спектрометрии.

Электрохимическое восстановление мономера **1** в ацетонитриле определяется поведением электрохимически активной пendantsкой группы на основе 2-метилена-9Н-тиоксантен-9-он-S,S-диоксида [10] и является двухстадийным двухэлектронным процессом со второй квазиобратимой стадией ЕЕС-процессом, который характеризуется последовательным переносом двух электронов с промежуточной химической реакцией на второй стадии, не связанной с электрохимическим преобразованием. На циклических вольтамперограммах мономера **1** в области потенциалов $0 > E > -2\text{ В}$ (рис. 2, а) наблюдаются два хорошо разделенных одноэлектронных катодных пика – обратимый 1С и квазиобрати-

ТАБЛИЦА 2

Потенциалы пиков (E_p , В) и полуволны ($E_{1/2}$, В) электрохимического восстановления мономера **1** и сополимера PMMA-co-ThxSO₂

Деполаризатор	E_p^{1C}	E_p^{1A}	$E_{1/2}^1$	E_p^{2C}	E_p^{2A}	$E_{1/2}^2$	E_p^{3C}	E_p^{3A}	$E_{1/2}^3$
PMMA-co-ThxSO ₂	-1.05	-0.99	-1.02	-1.38	-1.30	-1.34	-1.63	-1.56	-1.59
Мономер 1	-1.08	-1.02	-1.05	-1.68	-1.58	-1.63	–	–	–

Примечания. 1. Мономер **1** – 2-[4-(2-метакрилоил)-пиперазин-1-ил-метил]-9Н-тиоксантен-9-он-S,S-диоксид; PMMA-co-ThxSO₂ – сополимер метилметакрилата и мономера **1**. 2. Условия электрохимических измерений: относительно насыщенного водного каломельного электрода, в качестве фонового электролита использовался 0.1 М раствор Et₄NClO₄ в ацетонитриле, скорость развертки потенциала $v = 0.1\text{ В/с}$. 3. Прочерк – для мономера **1** третьей стадии электрохимического восстановления не наблюдалось (рис. 2, а).

мый 2С, соответствующие образованию долгоживущего анион-радикала и нестабильного дианиона. Нестабильность последнего в растворе, возможно, связана с его протонированием и последующим восстановлением SO_2 -группы до SO- и S- групп, подобный процесс описан нами ранее [10]. Потенциалы пиков и полуволн наблюдаемых электрохимических процессов приведены в табл. 2. Соотношение абсолютных величин токов первых анодного (I^{A}) и катодного (I^{C}) пиков циклической вольтамперограммы соединения **1** – $I^{\text{A}}/I^{\text{C}} \approx 1$, а разность потенциалов катодного и анодного пиков $\Delta E = E^{\text{A}} - E^{\text{C}} = 0.06 \text{ В}$ при скорости развертки потенциала $v = 0.1 \text{ В/с}$, что соответствует строго обратимому одноэлектронному процессу. Ток первого катодного пика имеет диффузионную природу (см. рис. 2, б) и описывается уравнением Рендлса–Шевчика [17] для обратимого процесса переноса электрона:

$$I^{\text{C}} = 0.4463nFAC_0(nFvD/RT) \quad (1)$$

где n – число переносимых электронов ($n = 1$); A – площадь электрода (0.0122 см^2); F – постоянная Фарадея, Кл/моль; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; C_0 – концентрация деполяризатора, моль/ см^3 (1.19×10^{-6}); v – скорость развертки потенциала, В/с; R – газовая постоянная, Дж/(моль · К); T – температура, К. Коэффициент диффузии D мономера **1** в MeCN, рассчитанный по уравнению (1), составляет $6.8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, что ожидаемо меньше коэффициента диффузии его прекурсора (предшественника бромпроизводного прекурсора мономера **1**) – 2-метил-9Н-тиоксантен-9-он-S,S-диоксида (**2**) ($2.37 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$) [11], из-за большого размера электрохимически неактивного заместителя, содержащего пиперидиновый линкер и метакрилоильный фрагмент во втором положении тиоксантенового цикла. Общий процесс ЭХВ мономера **1** соответствует электрохимическому поведению при восстановлении в апротонных растворителях **2** [10, 11]. Отличие заключается лишь в кинетике процесса, связанного с распадом соответствующих дианионов: дианион мономера **1** распадается быстрее, чем дианион соединения **2** (сравн. рис. 2, а, с данными работы [10]). Потенциалы первой полуволны ($E_{1/2}^1$) мономера **1** (см. табл. 2) и ($E_{1/2}^1$) соединения **2** (-1.09 В) [10] очень близки, и их небольшое отличие может быть вызвано лишь некоторым изменением энергий ресольватации. Таким образом, электрохимическое восстановление мономера **1** обусловлено восстановлением пendantsной тиоксантеносульфоновой группы, а метакрилоилпиперазиновый фрагмент моле-

кулы электрохимически неактивен в изученной области развертки потенциалов.

Электрохимические характеристики PMMA-co-ThxSO_2

На циклических вольтамперограммах ЭХВ сополимера PMMA-co-ThxSO_2 в MeCN в диапазоне развертки $0 > E > -2 \text{ В}$ наблюдаются три последовательных хорошо разделенных пика восстановления (рис. 3, а). На первом цикле развертки потенциала перед основным одноэлектронным пиком 1С наблюдается адсорбционный пик, который исчезает на втором и последующих циклах, что связано со слабой адсорбцией сополимера на поверхности рабочего электрода. Первый пик, отвечающий образованию анион-радикала пendantsной группы сополимера, является обратимым, а третий пик – квазиобратимым. Ограничение развертки потенциала диапазоном $0 > E > -1.6 \text{ В}$, охватывающим лишь первые два пика ЭХВ, позволяет наблюдать появление более выраженного второго анодного пика 2А (см. рис. 3, б). Разность анодного и катодного пиков второго процесса (0.08 В при $v = 0.1 \text{ В/с}$) (см. табл. 2) и почти равное единице соотношение токов анодного и катодного пиков указывает на близкий к обратимому характер процесса. Третий пик ЭХВ сополимера соответствует образованию дианионного состояния пendantsной группы сополимера, поскольку потенциалы $E_{1/2}^3$ третьего пика и $E_{1/2}^2$ второго пика соединений **1** и **2** [10] наиболее близки по значению. Природа второй волны ЭХВ сополимера отдельно не исследовалась, так как наибольший интерес представляет именно первый пик ЭХВ, определяющий адиабатическое сродство к электрону пendantsной группы – ключевой характеристики, влияющей на рабочие напряжения переключения мемристора на основе PMMA-co-ThxSO_2 .

Отметим, что потенциалы второго процесса не соответствуют восстановительным потенциалам как 2-метил-9Н-тиоксантен-9-он-S-оксида, так и 2-метил-9Н-тиоксантен-9-она [10]. С учетом обратимости процесса 2С–2А мы предполагаем, что он связан с одноэлектронным переносом на пendantsные группы сополимера, находящиеся в иных условиях сольватации, например, в коллоидных частицах сополимера, очень близко расположенных к поверхности рабочего электрода. Отметим также, что в области окислительных потенциалов сополимер PMMA-co-ThxSO_2 неактивен вплоть до $+2 \text{ В}$, что полностью соответствует электрохимическому поведению прекурсора его пendantsной группы [10].

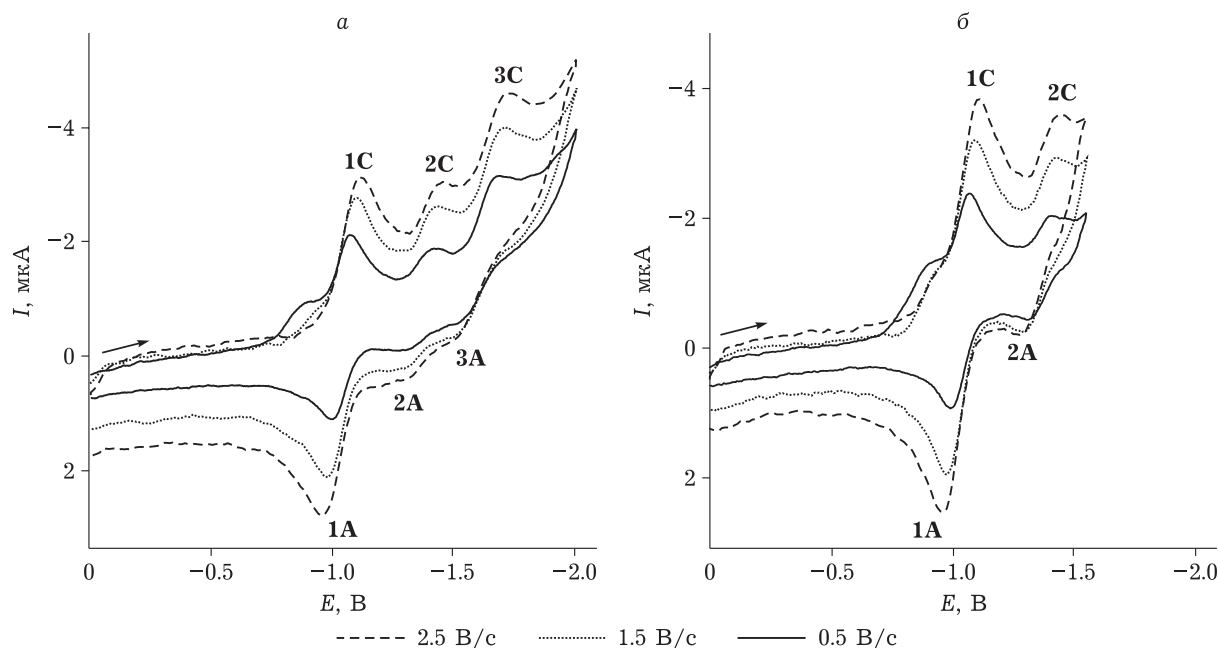


Рис. 3. Циклические вольтаммограммы сополимера PMMA-co-ThxSO₂, измеренные в ацетонитриле на рабочем Pt-электрод (относительно насыщенного водного каломельного электрода) при развертке потенциалов до -2 В (а) и до -1.55 В (б) при разной скорости развертки потенциала. Обозн. см. схема 1.

Потенциал ЭХВ PMMA-co-ThxSO₂ на 0.5 В менее отрицателен, чем потенциал аналогичного сополимера, содержащего пendantsкую группу на основе 9H-тиоксантен-9-она [8], что с учетом одноэлектронности процесса соответствует увеличению сродства к электрону на 0.5 эВ. Таким образом, электрохимические исследования показали значительное увеличение “глубины” ловушек электронов, представляющих собой пendantsкие группы в сополимере PMMA-co-ThxSO₂, а также их устойчивость.

Синтезированный сополимер обладает молекулярно-массовыми характеристиками, достаточными для образования однородных тонких пленок с хорошей морфологией на Si и ITO (стеклянные подложки с напылением смешанного оксида индия и олова) подложках (см. табл. 1). Соединение PMMA-co-ThxSO₂ имеет температуру стеклования 128 °C и устойчиво к термическому разложению до 310 °C, что вполне достаточно для изготовления на его основе МДП/МДМ (металл-диэлектрик-полупроводник/металл-диэлектрик-металл) структур методом центрифугирования раствора полимера на соответствующую подложку с образованием тонкой пленки и последующим термическим напылением верхних электродов [8]. Мы полагаем, что структура нового сополимера должна привести к изменению параметров транспорта заряда в рабочем диэлектрическом слое резистивного за-

поминающего устройства на основе PMMA-co-ThxSO₂ и, возможно, к проявлению мемристорного эффекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе 2-метил-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксида синтезирован новый мономер **1** и его сополимер с метилметакрилатом, в котором тиоксантенондиоксидные группы являются пendantsкими (боковыми) с соотношением к метилметакрилатным фрагментам, равным 5 : 95 соответственно. Установлено, что электрохимическое восстановление мономера **1** и PMMA-co-ThxSO₂ в ацетонитриле представляет собой двухэлектронный двухстадийный процесс, связанный с образованием долгоживущих анион-радикальных и менее устойчивых дианионных состояний пendantsких групп. При ЭХВ PMMA-co-ThxSO₂ также наблюдается дополнительный одноэлектронный обратимый процесс, вызванный, возможно, ЭХВ пendantsких групп в близко расположенных к поверхности электрода коллоидных частицах сополимера. Сравнение потенциалов ЭХВ мономера **1** и PMMA-co-ThxSO₂ с потенциалом предшественника пendantsких групп (2-метил-9H-тиоксантен-9-он-S,S-диоксида), а также анализ обратимости/квазиобратимости наблюдаемых электрохимических процессов указывает на то, что именно тиоксантенондиоксидная

структура целиком определяет электрохимическую восстановительную активность сополимера, а его сродство к электрону на 0.5 эВ выше, чем сродство к электрону аналогичного сополимера с неокисленной тиоксантеноновой пendantsкой группой.

На наш взгляд, применение тиоксантенонодioxidной пendantsкой группы в метилметакрилатном электроактивном сополимере может привести к изменению кинетики транспорта заряда в тонких пленках на основе PMMA-co-ThxSO₂ за счет более глубоко расположенных уровней граничных орбиталей пendantsких групп и, возможно, к появлению эффекта резистивного запоминания информации в соответствующих МДМ/МДП структурах.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда в рамках проекта № 22-13-00108.

Спектральные измерения выполнены при использовании приборов многофункционального Химического исследовательского центра коллективного пользования СО РАН (Новосибирск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R., Williams R. S. The missing memristor found // *Nature*. 2008. Vol. 453, No. 7191. P. 80–83.
- Zidan M. A., Strachan J. P., Lu W. D. The future of electronics based on memristive systems // *Nat. Electron*. 2018. Vol. 1, No. 1. P. 22–29.
- Chua L. O. Memristor – the missing circuit element // *IEEE Trans. Circuit Theory*. 1971. Vol. 18, No. 5. P. 507–519.
- Pi S., Li C., Jiang H., Xia W., Xin H., Yang J. J., Xia Q. Memristor crossbar arrays with 6-nm half-pitch and 2-nm critical dimension // *Nat. Nanotechnol*. 2019. Vol. 14, No. 1. P. 35–39.
- 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 // *Prog. Polym. Sci*. 2008. Vol. 33, No. 10. P. 917–978.
- Van Breemen A. J. J. M., van der Steen J.-L., van Heck G., Wang R., Khikhlovskiy V., Kemerink M., Gelinck G. H. Crossbar arrays of nonvolatile, rewritable polymer ferroelectric diode memories on plastic substrates // *Appl. Phys. Express*. 2014. Vol. 7, No. 3. Art. 031602.
- Lin W.-P., Liu S.-J., Gong T., Zhao Q., Huang W. Polymer-based resistive memory materials and devices // *Adv. Mater*. 2014. Vol. 26, No. 4. P. 570–606.
- Gismatulin A. A., Odintsov D. S., Shundrina I. K., Os'kina I. A., Azarov I. A., Shundrin L. A., Gritsenko V. A. Charge transport mechanism and trap origin in methyl methacrylate copolymer with thioxanthone side groups // *Chem. Phys. Lett*. 2024. Vol. 840. Art. 141140.
- Jeong J., Kim M. J., Hwang W. S., Cho B. J. Copolymer-based flexible resistive random access memory prepared by initiated chemical vapor deposition process // *Adv. Electron. Mater*. 2021. Vol. 7, No. 10. Art. 210375.
- Vasilieva N. V., Irtegorova I. G., Loskutov V. A., Shundrin L. A. Redox properties and radical anions of 2-substituted thioxanthene-9-ones and their 2-methyl *S*-oxide derivatives // *Mendeleev Commun*. 2013. Vol. 23, No. 6. P. 334–336.
- Odintsov D. S., Shundrina I. K., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Beckmann J., Shundrin L. A. Spectroelectrochemical study of the reduction of 2-methyl-9H-thioxanthene-9-one and its *S,S*-dioxide and electronic absorption spectra of their molecular ions // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2021. Vol. 23, No. 47. P. 26940–26947.
- Кручинин В. Н., Одинцов Д. С., Шундрин Л. А., Шундри-на И. К., Рыхлитский С. В., Спесивцев Е. В., Гриценко В. А. Оптические и электрохромные свойства тонких пленок амбиполярных полиимидов с пентаатными группами на основе производных тиоксантенона // *Оптика и спектроскопия*. 2021. Т. 129, № 11. С. 1393–1399.
- Одинцов Д. С., Шундрин Л. А., Гисматулин А. А., Азаров И. А., Андреев П. В., Гриценко В. А., Шундрин Л. А. Термостойкие полиимиды с электроноакцепторными пendantsкими группами тиоксантенонового ряда для запоминающих устройств резистивного типа с малым напряжением переключений // *Журн. структ. химии*. 2022. Т. 63, № 11. Ст. 101782.
- Elimat Z. M., Zihlif A. M., Avella M. Thermal and optical properties of poly(methyl methacrylate)/calcium carbonate nanocomposite // *J. Exp. Nanosci*. 2008. Vol. 3, No. 4. P. 259–269.
- Shundrina I. K., Odintsov D. S., Os'kina I. A., Irtegorova I. G., Shundrin L. A. Synthesis, electrochemical reduction and radical anions of 2-[bis(4-amino(nitro)phenyl)aminomethyl]-9H-thioxanthene-9-one derivatives // *Eur. J. Org. Chem*. 2018. Vol. 2018, No. 26. P. 3471–3480.
- Connolly N. G., Geiger W. E. Chemical redox agents for organometallic chemistry // *Chem. Rev*. 1996. Vol. 96, No. 2. P. 877–910.
- Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. New York: Wiley Sons, 2001. 864 p.