

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА СТАБИЛЬНОЙ ГОЛУБОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ СИММЕТРИЧНЫХ И НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ *N*-АРИЛКАРБАМАТОВ

© 2024 г. А. С. Алексеев^{1*}, С. Ю. Вязьмин², А. Б. Иванов¹, В. В. Клечковская³, М. С. Лукасов³

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет им. Ж.И. Алферова РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатковского комплекса кристаллографии и фотоники, НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: alexanderalekseev@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.03.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 27.04.2024 г.

Изучены условия и особенности формирования ленгмюровских монослоев симметричного и несимметричного диацетиленовых *N*-арилкарбаматов и структурная организация пленок Ленгмюра–Шефера на их основе. Фотополимеризация монослойных твердых пленок двух типов молекул контролировалась с помощью спектроскопии поглощения и показала переход молекул диinov в состояние полидиацетиленов голубой фазы. Эффективность реакции твердофазной топохимической полимеризации в пленке симметричных диinov оказалась в 5 раз выше, чем в пленке несимметричных молекул диина. Морфология поверхностей монослоев до и после УФ-облучения изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии.

DOI: 10.31857/S0023476124040118, EDN: XСJDFP

ВВЕДЕНИЕ

Открытие в 1969 г. реакции твердофазной топохимической полимеризации (ТПП) вызвало значительный интерес в научном сообществе и остается в центре внимания исследователей до настоящего времени [1]. Огромное количество публикаций посвящено изучению полимеризации многочисленных производных диацетилена (ДА). Причина этого заключается в первую очередь в том, что такие внешние воздействия, как УФ- или γ -излучение, механические напряжения и повышенная температура, превращают прозрачные диины в интенсивно окрашенные полидиацетилены (ПДА) [2].

Уникальное свойство превращения прозрачных пленок ДА в окрашенные пленки ПДА стимулировало проведение синтеза новых соединений и открыло широкие возможности для их практического использования. Механическая и термическая стабильность полимеризованных тонких пленок ДА в сочетании со специфическими характеристиками самой пленки или характеристиками, вносимыми другими функциональными группами молекул мономеров, находят применение в микроэлектронике, интегральной оптике, биологических

и химических сенсорах, при разработке других молекулярных устройств [3–9].

Моно- и многослойные пленки ДА, полученные методами Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) или Ленгмюра–Шефера (ЛШ), являются удобными объектами для изучения их свойств [10]. Данные методы позволяют получать структурно упорядоченные мономолекулярные слои на основе различных производных ДА. Существует простой способ получения тонких высокоупорядоченных полимерных пленок путем облучения пленочных структур ДА-молекул УФ-светом.

Переход пленки молекул ДА под воздействием УФ-излучения в пленку ПДА можно легко обнаружить с помощью абсорбционной спектроскопии благодаря высокой оптической плотности полимерной пленки в видимой области спектра [11, 12]. В зависимости от структурного состава диinov и условий полимеризации полоса оптического поглощения ПДА имеет различное положение в видимой области спектра. Например, в [13] показано, что цвет ПДА с карбаматными группами зависит от длины сопряжения полимерной цепи. Цвет ПДА становится желтым, когда основная полимерная цепь содержит шесть–семь сопряженных

мономерных звеньев ($\lambda_{\max} = 460\text{--}470$ нм), красным — при ~ 15 звеньях ($\lambda_{\max} = 490\text{--}520$ нм) и голубым — при наличии ≥ 30 повторяющихся звеньев ($\lambda_{\max} = 605\text{--}650$ нм). Кроме того, иногда наблюдалась так называемая пурпурная фаза ПДА ($\lambda_{\max} \approx 580$ нм) [14, 15].

При рассмотрении изменения цвета ПДА обычно используют термин “эффективная длина сопряжения” полимерной цепи [16]. Эффективную длину сопряжения полимера можно выразить как минимальное количество повторяющихся структурных единиц, необходимое для того, чтобы свойства соответствующего олигомера были подобны свойствам полученного полимера. Изменение цвета ПДА происходит за счет изменения эффективной длины сопряжения полимерной цепи [17].

Обязательным условием реализации реакции ТТП является наличие в структуре молекулы ДА одной или нескольких метиленовых групп, расположенных между сопряженными тройными связями и боковыми заместителями. Это обеспечивает необходимую гибкость в согласованном вращении диинновых групп в ходе реакции ТТП [18]. Экспериментально установлено, что две метиленовые группы в гидрофильной части молекулы обеспечивают наилучшие условия для протекания реакции ТТП [19, 20].

Процесс полимеризации протекает в условиях жестких ограничений, налагаемых на пространственную упаковку мономеров и их межмолекулярное взаимодействие, которые являются факторами, определяющими реакцию способность мономеров и морфологию полимерной пленки [21].

До недавнего времени производные диацетиленового спирта оставались наименее изученной группой диинов. Причина заключалась в том, что при полимеризации многих спиртовых производных диина чаще образовывалась только красная фаза ПДА. Иногда в начале процесса фотополимеризации совместно с красной фазой ненадолго появлялась голубая, которая при дальнейшем облучении быстро исчезала, переходя в красную фазу. Ситуация с изучением спиртовых производных диинов изменилась с появлением новых несимметричных диинновых *N*-арилкарбаматов [22].

Экспериментальные исследования ЛШ-пленок ряда спиртовых производных несимметричных диинновых *N*-арилкарбаматов позволили зарегистрировать переход под действием УФ-излучения бесцветных пленок молекул мономеров в окрашенные полимерные пленки красной, пурпурной и голубой фаз [23]. Тип фазы ПДА зависел от количества метиленовых групп в гидрофобной и гидрофильной части молекулы. В дальнейшем были получены тонкие пленки ПДА голубой фазы, сохранявшие свои первоначальные свойства после длительного УФ-облучения, температурного воздействия

и длительного хранения при комнатной температуре [24, 25].

Настоящая работа посвящена изучению процессов фотополимеризации мономолекулярных пленок диинновых *N*-арилкарбаматов с симметричной структурой молекулы (гидрофобные) и несимметричных амфифильных молекул спиртовой производной диина. Существенные структурные различия молекул двух типов и отсутствие в литературе каких-либо данных о монослойных пленках молекул симметричных диинновых *N*-арилкарбаматов оказались стимулом для проведения данной работы. Целью работы стало создание мономолекулярных пленок диинновых *N*-арилкарбаматов с симметричным и несимметричным строением молекул и комплексное исследование процесса перехода пленок ДА в ПДА-структуры с проведением сравнительного анализа полученных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления пленочных образцов использовали молекулы симметричного диацетиленового *N*-арилкарбамата со структурной формулой $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CC}=\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OMe}$, а также спиртовой производной несимметричного диацетиленового *N*-арилкарбамата со структурой $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{C}\equiv\text{C})_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (**MeO-3-2**).

Описание синтеза исследуемых соединений представлено в [19, 22]. Экспериментальные образцы создавали в виде монослойных пленок на установке KSV LB5000 System 2 (KSV Ltd., Финляндия). Раствор молекул диина в хлороформе с концентрацией 0.08–0.1 мМ наносили на водную (Milli-Q) поверхность ленгмюровской ванны с помощью шприца Гамильтона. Температура субфазы лежала в диапазоне 21–22°C. Для удаления частиц ПДА, присутствовавших в исходном порошке диина, каждый раствор предварительно очищали, пропуская через полипропиленовый фильтр (0.2 мкм). Чистоту раствора контролировали по отсутствию оптического поглощения в видимой области спектра. Формирование ленгмюровского слоя происходило при одновременном движении двух барьеров ванны навстречу друг другу с суммарной скоростью 3 мм/мин до достижения выбранного значения величины поверхностного давления переноса монослоя на подложку. В дальнейшем давление в слое поддерживалось постоянным. Монослойные пленки диина переносили ЛШ-методом на твердые подложки (кварцевые и Si-пластинки), предварительно очищенные по стандартной технологии [10]. До нанесения монослойных пленок диинов на кварцевые подложки последние покрывали тремя—пятью ЛБ-слоями прозрачного неактивного октадециламина (ОДА). Это способствовало успешному переносу на подложки ЛШ-монослоев диинов.

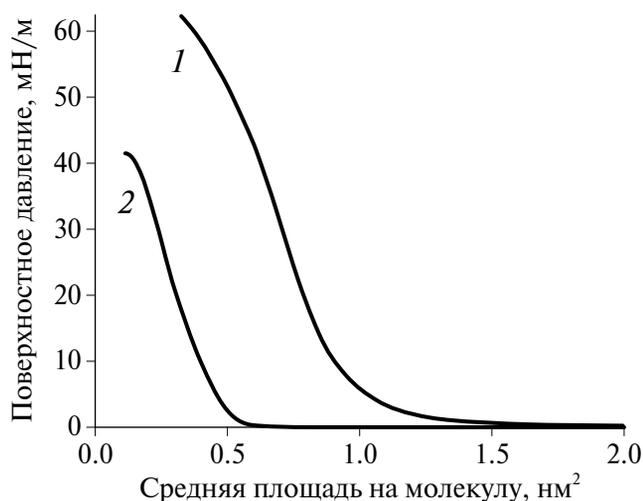


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоя симметричных (1) и несимметричных (2) молекул диацетиленовых *N*-арилкарбаматов на поверхности водной субфазы.

Монослой диина наносили непосредственно на чистую полированную поверхность кремния. Поверхностное давление в ленгмюровском монослое диина в момент переноса на твердую подложку составляло 28 мН/м. Коэффициент переноса был близок к единице. Для фотополимеризации пленок диина на подложках использовали ртутную лампу низкого давления (Philips, $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм). Мощность излучения составляла 30 Вт. Образец находился на расстоянии 25 см от источника излучения. Спектры поглощения образцов до начала полимеризации и после каждой дозы УФ-облучения регистрировали с помощью спектрофотометра Cintra 4040 (GBC Scientific Equipment, Австралия). Для предотвращения возможного нагрева образца время УФ-облучения в непрерывном режиме не превышало 5 мин. Перерывы в облучении составляли 2–5 мин. Морфологию поверхности монослойных пленок на кремниевых подложках изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием автоэмиссионного сканирующего двухлучевого электронно-ионного микроскопа FEI Scios (Thermo Fisher Scientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Способность какого-либо органического соединения к образованию упорядоченного ленгмюровского монослоя может быть определена путем измерения изотермы сжатия молекул вещества на поверхности субфазы вплоть до наступления коллапса в слое. В том случае, когда молекулы вещества обладают амфифильными свойствами (один конец молекулы является гидрофильным, а другой гидрофобным), появляется возможность

сформировать монослой с преимущественной ориентацией молекул относительно нормали к поверхности субфазы и получить пленку с заранее заданными свойствами. Молекулы такого рода использовали ранее при изучении процессов фотополимеризации в монослоях спиртовых производных несимметричных дииновых *N*-арилкарбаматов [15, 20].

В представленной работе наряду с одной из спиртовых производных несимметричных дииновых *N*-арилкарбаматов впервые использовали молекулы симметричного диина с метоксигруппами на их концах. По этой причине при образовании монослоя на поверхности водной субфазы симметричные молекулы оставались в горизонтальном положении. В то же время способность молекул диина к взаимной ориентации на поверхности субфазы могла обеспечиваться за счет сильных водородных связей.

На рис. 1 (кривая 1) представлена π - A -изотерма сжатия исследуемых симметричных молекул диина, измеренная на водной поверхности ленгмюровской ванны. Из рисунка видно, что по мере уменьшения площади поверхности водной субфазы в результате движения барьеров постепенно увеличивается давление в монослое молекул диина. Первоначальное газообразное состояние монослоя переходит в жидкое и затем в жидкокристаллическое состояние. При дальнейшем сжатии монослоя после достижения поверхностного давления в монослое ~ 35 мН/м наблюдается затяжной коллапс. Характер коллапса и величина средней площади, приходящейся на одну молекулу диина в монослое (~ 1 нм²), указывают на горизонтальное положение молекул диина на поверхности водной субфазы. Ленгмюровский монослой имеет доменную структуру, образованию которой способствовали сильные водородные связи молекул ДА [19]. В каждом домене взаимодействующие молекулы диино имеют единую ориентацию на поверхности водной субфазы, не обязательно совпадающую с ориентацией молекул в соседних доменах. Следует отметить, что в случае молекул спиртовых производных несимметричных дииновых *N*-арилкарбаматов по мере сжатия монослоя молекулы приобретают преимущественную ориентацию, близкую к нормали к водной поверхности за счет своей амфифильности. При достижении некоторой критической величины поверхностного давления коллапс монослоя амфифильных молекул был достаточно резким. Примером такого поведения является изотерма сжатия молекул спиртовой производной несимметричного диинового *N*-арилкарбамата MeO-3-2, представленная на рис. 1 (кривая 2). Вдвое меньшая площадь, приходящаяся на несимметричную молекулу диина в момент переноса монослоя на подложку, указывает на ее ориентацию на водной поверхности субфазы, близкую к направлению

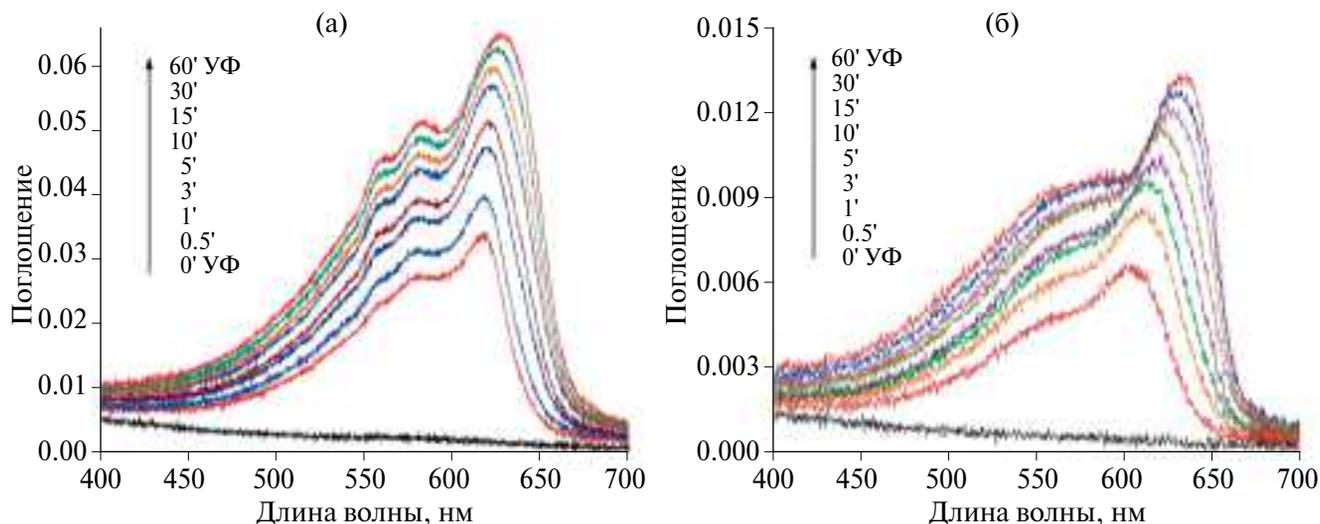


Рис. 2. Изменения спектров оптического поглощения монослойных пленок диенов с изменением времени их облучения УФ-светом: а – симметричного диена, б – несимметричного диена.

нормали к этой поверхности. В то же время симметричные молекулы диена (в отсутствие амфифильности) оставались в горизонтальном положении на поверхности субфазы в процессе формирования монослоя, а изотерма сжатия монослоя получалась за счет изменения силы взаимодействия между молекулами вплоть до начала их “наползания” друг на друга и появления затяжной области коллапса.

Измерения спектров оптического поглощения монослойных пленок начинали непосредственно после их переноса на кварцевые подложки и затем повторяли после каждого сеанса УФ-облучения образца. На рис. 2 представлены изменения спектров поглощения монослоев молекул симметричного и несимметричного диеновых *N*-арилкарбаматов с метоксигруппой в арильном заместителе до начала фотополимеризации и после различных временных интервалов УФ-облучения в пределах 60 мин. Небольшое плавное изменение величины поглощения на обоих графиках до момента включения источника УФ-излучения обусловлено рассеянием света на подслоях ОДА. Поглощение света в пленке отсутствует благодаря прозрачности диенов в видимой области спектра.

Отметим, что в результате фотополимеризации монослой молекул симметричного диацетилена после кратковременного облучения (30 с) превратился в интенсивно окрашенную пленку голубого цвета. Произошел быстрый переход значительной части молекул диацетилена в полидиацетилен голубой фазы (рис. 2а). Рисунок наглядно демонстрирует высокую активность молекул симметричного диена при УФ-облучении в реакции ТТП. Величина оптического поглощения голубой фазы ПДА, зарегистрированная после 60 мин воздействия

УФ-излучения на монослойную пленку нового диена, оказалась значительно больше, чем в случае диена *MeO*–3–2 (рис. 2б).

На рис. 3а представлены зависимости интенсивности экситонной полосы поглощения ПДА голубой фазы от времени УФ-облучения монослойных пленок диенов с симметричной (кривая 1) и несимметричной (кривая 2, [25]) структурой молекулы *MeO*–3–2. Зависимости имеют схожий характер, однако значительная разница заключается в эффективности фотополимеризации монослойных пленок этих диенов под действием УФ-излучения. Величина оптического поглощения пленки на основе симметричного диена в максимуме экситонной полосы голубой фазы ПДА в 5 раз превысила аналогичный параметр для образца на основе несимметричного диена *MeO*–3–2 после 60 мин УФ-облучения. Данный факт является справедливым по отношению к трем другим несимметричным диенам (*MeO*–4–2, *MeO*–5–2 и *MeO*–6–2), изученным ранее [25]. В аналогичных экспериментальных условиях величина поглощения света полимером голубой фазы на основе этих диенов составляла не более 0.015.

Анализ изменений спектра поглощения образца с монослоем симметричного диена (рис. 2) позволил построить зависимость спектрального положения максимума экситонной полосы голубой фазы ПДА от времени УФ-облучения образца (рис. 3б, кривая 1). На рисунке также показана аналогичная зависимость для монослоя несимметричного диена *MeO*–3–2. Видно, что характер приведенных зависимостей различен. Через 30 с УФ-облучения пленки, состоящей из молекул симметричного диена, в спектре поглощения

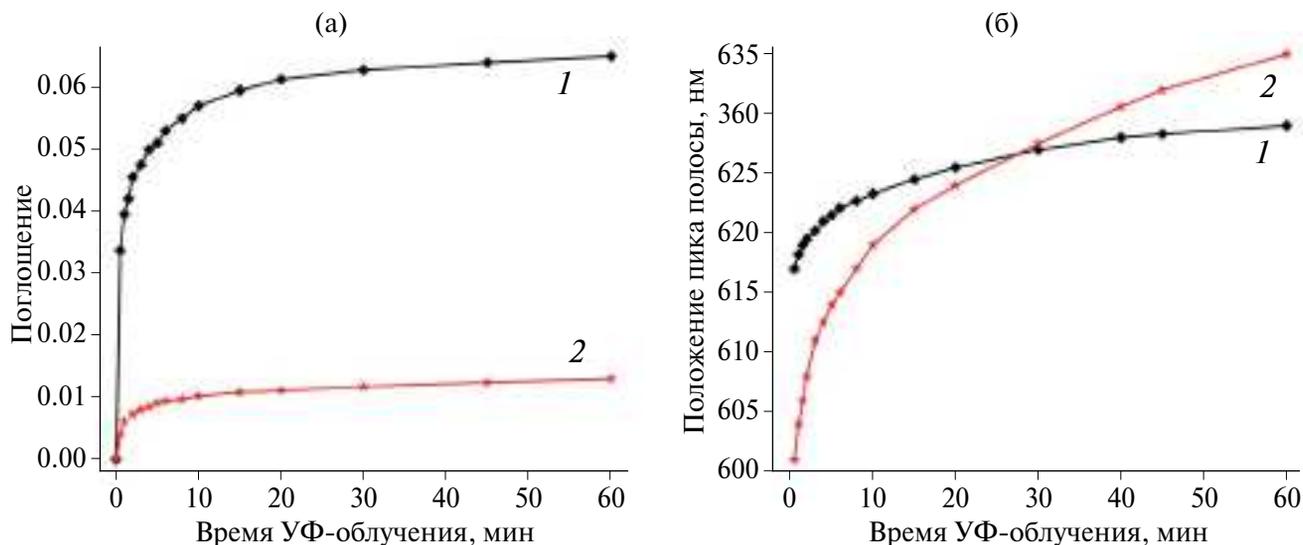


Рис. 3. Изменения интенсивности экситонной полосы поглощения голубой фазы ПДА (а) и смещения этой полосы в длинноволновую область (б) с увеличением времени УФ-облучения для пленок симметричных (1) и несимметричных (2) молекул диина.

образца появилась полоса с максимумом при 617 нм, соответствующая голубой фазе ПДА. В течение первых 20 мин облучения полоса сдвинулась на 8 нм в длинноволновую область спектра. К моменту завершения УФ-облучения (60 мин) зависимость вышла на насыщение ($\lambda_{\text{max}} = 629$ нм). Таким образом, за время УФ-облучения максимум полосы поглощения сдвинулся на 12 нм, что соответствует увеличению длины сопряжения полимерной цепи в процессе фотополимеризации пленки. В то же время после 30 с УФ-облучения максимум полосы поглощения голубой фазы ПДА для пленки диина *MeO-3-2* находился вблизи 601 нм. Такое положение полосы поглощения соответствует минимальной длине сопряжения полимерных цепей для ПДА голубой фазы. При увеличении времени облучения происходил сначала быстрый (до 10 мин облучения), а затем более медленный сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра. В результате максимум полосы поглощения после 60 мин облучения находился при 635 нм. Таким образом, с начала фотополимеризации полоса сдвинулась на 34 нм, что указывает на значительное увеличение длины сопряжения полимерных цепей за время облучения. Поскольку после 60 мин облучения кривая зависимости не вышла на насыщение, то процесс вовлечения дополнительных молекул диина *MeO-3-2* в реакцию ТТП мог продолжаться и при более длительном облучении образца УФ-светом.

Различный характер протекания реакции ТТП в пленках молекул симметричного и несимметричного дииннов, проявившийся в зависимостях величин оптического поглощения и сдвигов

экситонных полос поглощения образцов от времени их облучения УФ-светом, обусловлен не столько структурами молекул дииннов, сколько их расположением на поверхности твердых подложек. Однако именно химический состав молекулы диина определяет ее положение в лентгмюровском слое на поверхности водной субфазы и на подложке. Так амфифильные молекулы диина *MeO-3-2* образуют лентгмюровский монослой с преимущественной ориентацией молекул по отношению к нормали к поверхности субфазы. После переноса на твердую подложку ЛШ-методом эта ориентация сохраняется. В процессе фотополимеризации монослоя диина *MeO-3-2* длина сопряжения полимерной цепи может увеличиваться как за счет включения соседних молекул в реакцию ТТП, так и за счет сопряжения коротких цепей и образования более длинных. Согласно данным, представленным на рис. 3а (кривая 2), полимеризация в основном происходит в течение первых 8–10 мин воздействия УФ-света на образец. В то же время длина сопряжения полимерных цепей продолжала значительно увеличиваться при дальнейшем облучении пленки (до 60 мин). Об этом свидетельствуют результаты измерения сдвига экситонной полосы поглощения голубой фазы ПДА (рис. 3б, кривая 2). Принимая во внимание малое изменение величины оптического поглощения полимеризованной пленки в промежутке времени облучения от 10 до 60 мин можно прийти к заключению, что в данный промежуток времени увеличение длины сопряжения полимерных цепей происходит по большей части в результате сопряжения коротких и образования более длинных полимерных цепей.

Молекулы симметричного диинового *N*-арилкарбамата располагались на поверхности водной субфазы горизонтально. На это указывают результаты измерения изотермы сжатия монослоя и величина средней площади, занимаемой молекулой на поверхности водной субфазы в момент переноса монослоя на подложку (рис. 1, кривая 1). Фотополимеризацию монослоя на подложке проводили при тех же экспериментальных условиях, что и в случае с дином *MeO*-3-2.

Горизонтальное положение молекул диина с симметричной структурой на поверхности подложки определяет доменную структуру пленки в целом. Упаковка и ориентация молекул в отдельных доменах оказались вполне удовлетворительными для осуществления реакции ТТП в монослое. На это указывает зависимость величины оптического поглощения от времени облучения образца УФ-светом (рис. 3а, кривая 1). Наиболее активно переход молекул мономеров в состоянии ПДА проходит в течение первых 10 мин УФ-облучения. Как отмечалось выше, эффективность реакции ТТП в пленке диина с симметричной структурой молекул оказалась выше, чем в случае монослоя несимметричного амфифильного диина (рис. 3а, кривая 2). В то же время сдвиг максимума экситонной полосы поглощения ПДА голубой фазы на основе молекул амфифильного диина оказался более значительным. Длина сопряжения полимерных цепей увеличивалась на протяжении всех 60 мин УФ-облучения образца (рис. 3б, кривая 2). При этом в начале процесса фотополимеризации длина сопряжения полимерных цепей предельно короткая для ПДА голубой фазы. В случае полимеризации пленки на основе симметричных молекул диина сдвиг экситонной полосы спектра поглощения был меньше. Это указывает на меньшее изменение длины сопряжения полимерных цепей во время УФ-облучения. Отметим, что в начале облучения максимум полосы поглощения ПДА появился при 617 нм. Следовательно, начальная длина сопряжения полимерных цепей в пленке симметричного диина была значительно больше, чем в образце с несимметричными молекулами. В интервале времени УФ-облучения от 30 до 60 мин как величина поглощения, так и длина сопряжения полимерных цепей в пленке на основе симметричного диина изменялись незначительно. Такое поведение зависимостей сдвига экситонной полосы поглощения и ее амплитуды от времени УФ-воздействия на пленку симметричного диина позволяет сделать некоторые выводы. Схожесть характеров обеих зависимостей заключается в быстром росте количества молекул диацетилена, переходящих в состояние ПДА голубой фазы, и увеличении длины сопряжения полимерных цепей в промежутке времени облучения образца от 0 до 10 мин. Менее заметные изменения этих величин

при дальнейшем воздействии УФ-света указывают на доменную структуру пленки и фактическое завершение процесса перехода молекул мономеров в ПДА в доменах пленки в течение первых 10–15 мин УФ-облучения. Особенность монослоя молекул симметричного диинового *N*-арилкарбамата состоит в том, что молекулы лежат горизонтально на поверхности подложки, образуя квазидвумерную структуру. Таким образом, молекулы одного домена могли бы взаимодействовать с молекулами соседних доменов, примыкающих к границам данного домена. Однако вероятность одинаковой ориентации молекул в соседних доменах мала, что является препятствием для объединения доменов в процессе полимеризации. Именно на это указывает характер зависимостей сдвига экситонной полосы поглощения и ее амплитуды от времени УФ-воздействия на пленку симметричного диина.

Изучение морфологии монослоев диinov и полимеров на кремниевых подложках методом СЭМ позволило обнаружить существенные различия в структурной организации образцов на основе симметричных и несимметричных диацетиленовых *N*-арилкарбаматов. Основная причина различий состоит в амфифильности молекул диина *MeO*-3-2 и ее отсутствии у молекул симметричного диина с гидрофобными группами на концах молекулы. В случае амфифильных молекул диина при формировании ленгмюровского монослоя на поверхности водной субфазы и достижении заданного поверхностного давления в слое для его дальнейшего переноса на твердую подложку ориентация молекул была близкой к направлению нормали к поверхности субфазы. Перенос такой пленки на твердую подложку методом ЛШ не нарушает организацию молекул в монослое.

Формирование ленгмюровского монослоя молекул симметричного диина происходило по иному, поскольку данные молекулы располагаются горизонтально на поверхности субфазы. Учитывая состав молекулы, можно предположить, что ее длина составляет ~3 нм, а проекция ширины ~0.3 нм. Таким образом, площадь, занимаемая одной молекулой на поверхности водной субфазы, имела бы величину около 1 нм². Если провести касательную к изотерме сжатия монослоя молекул симметричного диина через точку, соответствующую поверхностному давлению переноса пленки на подложку, то пересечение касательной с осью абсцисс покажет величину площади, приходящейся на одну молекулу в монослое, ~0.9 нм² (рис. 1, кривая 1).

На рис. 4, 5 представлены СЭМ-изображения поверхностей ЛШ-монослоев ДА и ПДА, приготовленных из молекул несимметричного и симметричного диinov соответственно.

Микрофотографии на рис. 4 демонстрируют состояние поверхности пленки мономеров

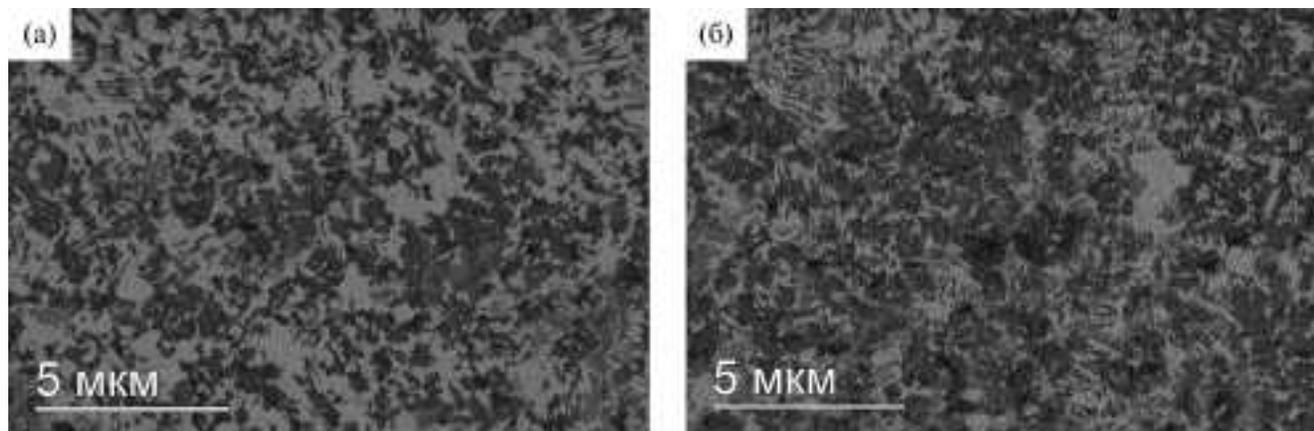


Рис. 4. СЭМ-изображения монослоя молекул несимметричного диена $MeO-3-2$ на поверхности Si подложек до (а) и после (б) 10 мин УФ-облучения.

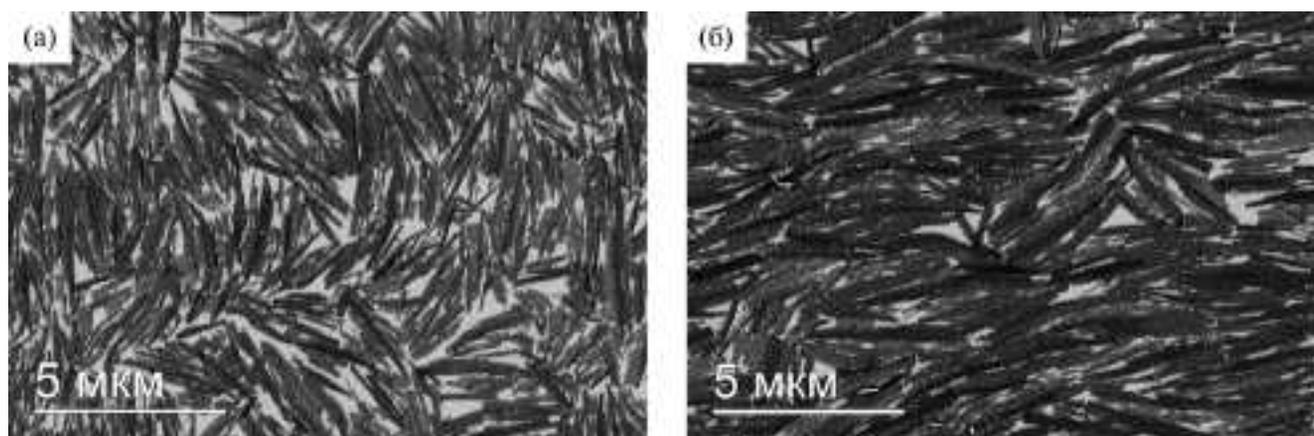


Рис. 5. СЭМ-изображения монослоя молекул симметричного диена на поверхности Si подложек до (а) и после (б) 10 мин УФ-облучения.

и полимеризованной пленки, приготовленных на основе несимметричных молекул диена $MeO-3-2$. На рис. 4а (формат $10 \times 15 \text{ мкм}^2$) показана структура поверхности пленки молекул ДА. Пленка не является достаточно однородной, поскольку часть молекул мономеров образует доменные области субмикронного размера. При воздействии на образец УФ-света происходил переход молекул мономеров в состояние ПДА голубой фазы (рис. 2б). Размеры темных областей на изображениях увеличились, что является результатом протекания реакции ТТП в пленке (рис. 4б). Структура полимеризованной пленки в основном является однородной с небольшим количеством дефектов.

Структуры поверхностей монослойных пленок симметричных молекул диена до и после облучения образцов УФ-светом показаны на рис. 5. Как и следовало ожидать для случая молекул, лежащих

на поверхности водной субфазы, структуры сформированных пленок коренным образом отличаются от структур образцов на основе диена $MeO-3-2$. Это наглядно демонстрирует микрофотография поверхности ЛШ-монослоя молекул симметричного диена в формате $10 \times 15 \text{ мкм}^2$ (рис. 5а). Уже на этапе формирования ленгмюровского монослоя симметричных молекул диена на поверхности водной субфазы произошло образование множества доменов в виде продолговатых “полосок” длиной до 4 мкм и шириной до 0.5 мкм. Такая форма и протяженность доменов может свидетельствовать об активном взаимодействии молекул диена за счет силы водородных связей [19]. Принимая во внимание состав молекулы, большое количество водородных связей и форму образовавшихся доменов, можно предположить, что “притяжение” молекул друг к другу и образование доменов происходило как в поперечном, так и в продольном направлении.

После облучения образца УФ-светом в течение 15 мин и образования ПДА голубой фазы структура пленки приобрела более упорядоченный характер с некоторой преимущественной, параллельной ориентацией доменных “полосок” по отношению друг к другу (рис. 5б). Об упорядоченности исходных молекул в доменах свидетельствует высокая эффективность процесса ТТП под действием УФ-излучения (рис. 3а, кривая 1). Учитывая конфигурацию и размеры элементов структуры, пленку можно считать достаточно однородной по составу с равномерным распределением доменов по поверхности образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время в литературе отсутствуют какие-либо сведения по изучению диацетиленовых *N*-арилкарбаматов симметричной структуры в состоянии ленгмюровских пленок и пленок на твердых подложках. Результаты исследования представителя данного класса производных диацетилена, описанные в работе, позволили обнаружить уникальные свойства соединения, проявившиеся при формировании ленгмюровской пленки молекул мономеров и при изучении реакции ТТП монослойных пленок на поверхности твердых подложек. Отсутствие амфифильных свойств у молекул симметричного диина и их горизонтальное положение на поверхности водной субфазы не стали препятствием для успешного формирования ленгмюровской пленки и ее переноса на твердые подложки. Особенности структуры и состава молекулы стали причиной образования доменной структуры пленки с формой доменов в виде “полосок”, не наблюдавшейся ранее для других дииновок *N*-арилкарбаматов. В то же время протекание реакции ТТП под действием УФ-света в такой пленке оказалось значительно эффективнее, чем в монослое несимметричных амфифильных молекул диина *MeO*–3–2. Молекулы представленного симметричного диина в состоянии тонких твердых пленок дополнили ряд уникальных дииновок *N*-арилкарбаматов, способных под действием УФ-излучения превращаться в пленки голубой фазы полидиацетилена, сохраняющие свои свойства в условиях продолжительного воздействия. Изучение морфологии монослойных пленок несимметричного и симметричного диина с использованием метода СЭМ наглядно продемонстрировало зависимость структуры пленок от положения, занимаемого молекулами мономеров на водной поверхности при образовании ленгмюровского слоя, и от влияния сильных водородных связей в доменах симметричного диина. Однородное распределение доменов в ПДА-пленке симметричного диина и высокая активность молекул в реакции ТТП могут стать важными характеристиками для использования данного соединения

при создании устройств молекулярной электроники с фотоиндуцированным переносом зарядов.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН и НИЦ “Курчатовского института” на оборудовании ЦКП “ККК и Ф” Диагностика материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wegner G. // *Z. Naturforsch.* 1969. В. 24. S. 824. <https://doi.org/10.1515/znb-1969-0708>
2. Tieke B. // *Adv. Polymer Sci.* 1985. V. 71. P. 79.
3. Arslanov V.V. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 40. P. 307. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(92\)80080-H](https://doi.org/10.1016/0001-8686(92)80080-H)
4. Jelinek R., Ritenberg M. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 21192. <https://doi.org/10.1039/c3ra42639d>
5. Benten H., Mori D., Ohkita H., Ito Sh. // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 5340. <https://doi.org/10.1039/c5ta10759h>
6. Chen X., Zhou G., Peng X., Yoon J. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 4610. <https://doi.org/10.1039/c2cs35055f>
7. Qian X., Städler B. // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 4. P. 1196. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05185>
8. Fang F., Meng F., Luo L. // *Mater. Chem. Front.* 2020. V. 4. P. 1089. <https://doi.org/10.1039/c9qm00788A>
9. Yu Zh., MuYu C., Xu H. et al. // *Polym. Chem.* 2023. V. 14. P. 2266. <https://doi.org/10.1039/d3py00213F>
10. Roberts G. *Langmuir-Blodgett Films.* Plenum Press, 1990. P. 425.
11. Tieke B., Lieser G., Wegner G. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1979. V. 17. P. 1631.
12. Tamura H., Mino N., Ogawa K. // *Thin Solid Films.* 1989. V. 179. P. 33.
13. Patel G.N., Khanna Y.P., Ivory D.M. et al. // *J. Polym. Sci. A.* 1979. V. 17. P. 899. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.180170513>
14. Zhong L., Zhu X., Duan P., Liu M. // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. P. 8871. <https://doi.org/10.1021/jp1020565>
15. Alekseev A., Ihalainen P., Ivanov A. et al. // *Thin Solid Films.* 2016. V. 612. P. 463. <https://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.044>
16. Mino N., Tamura H., Ogawa K. // *Langmuir.* 1991. V. 7. P. 2336.
17. Alekseev A.S., Dominin I.N., Ivanov A.B. // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute.* 2021. V. 48. № 11. P. 337. <https://doi.org/10.3103/S1068335621110026>

18. *Kruchinin V.N., Repinsky S.M., Sveshnikova L.L. et al.* // *Thin Solid Films*. 1994. V. 240. P. 131.
19. *Marinichev A.N., Vyaz'min S. Yu., Domnin I.N.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2005. V. 78. № 10. P. 1662.
20. *Alekseev A., Ithalainen P., Ivanov A. et al.* // *Thin Solid Films*. 2018. V. 645. P. 108.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.018>
21. *Kim T., Ye Q., Sun I. et al.* // *Langmuir*. 1996. V. 12. P. 6065.
22. *Vyaz'min S.Y., Berezina S.E., Remizova L.A. et al.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2002. V. 38. P. 775.
23. *Alekseev A., Ithalainen P., Ivanov A. et al.* // *Thin Solid Films*. 2016. V. 612. P. 463.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.0>
24. *Alekseev A.S., Domnin I.N., Ivanov A.B., Tereschenko N.A.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 409.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.0.23>
25. *Alekseev A.S., Ivanov A.B., Klechkovskaya V.V. et al.* // *Rev. Adv. Chem.* 2023. V. 13. № 3. P. 265.
<https://doi.org/10.1134/S263482762360010X>

THIN-FILM POLYDIACETYLENES OF A STABLE BLUE PHASE BASED ON SYMMETRICAL AND UNSYMMETRICAL DIACETYLENE *N*-ARYLCARBAMATES

A. S. Alekseev^{a,*}, S. Yu. Vyaz'min^b, A. B. Ivanov^a, V. V. Klechkovskaya^c, M. S. Lukasov^c

^a*A. M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia*

^b*Zh. I. Alferov Federal State Budgetary Institution of Higher Education and Science Saint Petersburg National Research Academic University of the Russian Academy of Science, St. Petersburg, Russia*

^c*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia*

*e-mail: alexanderalekseev@yandex.ru

Abstract. The conditions and features of the formation of Langmuir monolayers of symmetrical and asymmetrical diacetylene *N*-arylcarbamates and the structural organization of Langmuir-Schaefer films based on them were studied. Photopolymerization of monolayer solid films of two types of molecules was monitored using absorption spectroscopy and showed the transition of diyne molecules to the blue phase polydiacetylene state. The efficiency of the solid-phase topochemical polymerization reaction in a film of symmetrical diynes turned out to be 5 times higher than in a film of asymmetrical diyne molecules. The morphology of monolayer surfaces before and after UV irradiation was studied using scanning electron microscopy.