

УДК 538.975

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–ШЕФЕРА СИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ ДИИНОВЫХ *N*-АРИЛКАРБАМАТОВ С РАЗЛИЧНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ CH_2 -ГРУПП В СПЕЙСЕРАХ

© 2024 г. А. С. Алексеев^{1,*}, С. Ю. Вязьмин², А. Б. Иванов¹,
В. В. Ключевская³, М. С. Лукасов³

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

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

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

*E-mail: alexanderalekseev@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

Изучена фотополимеризация пленок Ленгмюра–Шеффера симметричных молекул диацетиленовых *N*-арилкарбаматов, содержащих различное количество метиленовых групп в составе молекул. Результатом УФ-облучения пленок диинов стал эффективный переход пленок в стабильное состояние полидиацетилена голубой фазы. Количество CH_2 -групп в составе молекул влияло на эффективность перехода пленки мономеров в полимер и длину сопряжения полимерных цепей. Исследование морфологии пленок с помощью метода сканирующей электронной микроскопии показало горизонтальное положение молекул диинов на подложках в состоянии доменов, размеры которых зависели от количества CH_2 -групп в молекулах.

DOI: 10.31857/S0023476124050123, EDN: ZCAFNQ

ВВЕДЕНИЕ

Реакция твердофазной топохимической полимеризации (ТТП) диацетиленов (ДА) представляет собой бездиффузионный переход прозрачных монокристаллов мономеров в интенсивно окрашенные монокристаллы полимеров [1]. При этом кристаллографическое положение центров масс мономеров в кристаллической решетке сохраняется. В результате полимеризации образуется полимер с линейным расположением молекул [2]. Реакция ТТП может инициироваться различными видами воздействия, включая УФ-излучение [3].

Реакция ТТП имеет место, когда между сопряженными тройными связями и боковыми заместителями в структуре молекулы ДА имеются метиленовые (CH_2) группы [4]. Присутствие CH_2 -групп способствует вращению диацетиленовых фрагментов молекул в процессе полимеризации. Жесткие ограничения в отношении пространственной упаковки молекул мономеров определяют их активность в реакции ТТП [5]. Наиболее удобными способами приготовления организованных тонких монослойных пленок диинов являются методы

Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра–Шеффера (ЛШ) [6]. Данные методы часто используются для получения структурно упорядоченных монослоев различных производных ДА.

Переход под воздействием УФ-излучения пленки молекул ДА в пленку полидиацетилена (ПДА) легко регистрируется с помощью спектроскопии поглощения, поскольку полимерные пленки в видимой области спектра обладают высокой оптической плотностью [7, 8]. Положение полосы оптического поглощения в видимой области спектра зависит от структурного состава диинов и условий полимеризации. Длина сопряжения полимерной цепи ПДА определяет его цвет (фазу) [9]. Так, красный цвет ($\lambda_{\text{max}} = 490\text{--}520$ нм) соответствует примерно 15 сопряженным звеньям мономеров, а голубой цвет ($\lambda_{\text{max}} = 605\text{--}650$ нм) появляется, когда длина сопряжения достигает 30 и более повторяющихся звеньев. Гораздо реже удается наблюдать промежуточную пурпурную фазу ПДА ($\lambda_{\text{max}} \approx 580$ нм) [10, 11].

Проблема получения стабильной голубой фазы (особенно для спиртовых производных ДА)

существовала на протяжении многих лет. Недавние исследования пленок ЛШ спиртовых производных несимметричных дииновых *N*-арилкарбаматов позволили обнаружить переход под действием УФ-излучения бесцветных пленок молекул мономеров в ПДА-пленки красной, пурпурной и голубой фазы [11]. В дальнейшем на основе ряда спиртовых производных несимметричных дииновых *N*-арилкарбаматов были приготовлены и изучены пленки ПДА голубой фазы, продемонстрировавшие свои стабильные характеристики в условиях длительного УФ-облучения образцов [12].

Настоящая работа посвящена изучению процессов фотополимеризации мономолекулярных пленок дииновых *N*-арилкарбаматов с симметричной структурой молекулы, когда на концах молекул находятся метоксигруппы. При этом отличались молекулы друг от друга только количеством метиленовых групп (спейсеров). Отсутствие каких-либо данных в литературе о монослойных пленках молекул симметричных дииновых *N*-арилкарбаматов явилось стимулом для проведения данного исследования. Цель работы – создание мономолекулярных пленок дииновых *N*-арилкарбаматов с симметричным строением молекул и изучение изменений их спектральных и структурных характеристик в результате фотоиндуцированного перехода пленок ДА в ПДА-пленки в зависимости от количества CH_2 -групп в составе молекул ДА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на тонкопленочных образцах, приготовленных с использованием молекул дииновых *N*-арилкарбаматов с симметричной структурой: $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OMe}$. Здесь n – количество метиленовых групп в молекулах трех диинов; $n = 3, 6$ или 9 для диинов, обозначенных далее как *n*3-3, *n*6-6 и *n*9-9 соответственно. Условия химического синтеза данных диинов описаны в [13].

Для создания экспериментальных монослойных образцов использовали технологическую установку KSV LB 5000 System 2 (KSV Ltd., Финляндия). Для получения лентгмюровского монослоя исследуемого вещества на водную (Milli-Q) поверхность ванны наносили раствор молекул диина в хлороформе с помощью шприца Гамильтона. Концентрацию раствора выбирали в пределах $0.08\text{--}0.1$ мМ. Температура субфазы составляла 22°C . Для удаления частиц ПДА, присутствующих в исходном порошке диина, раствор предварительно очищали, пропуская через полипропиленовый фильтр (0.2 мкм). Монослой каждого вещества формировался на водной поверхности лентгмюровской ванны при одновременном движении двух барьеров ванны навстречу друг другу с суммарной скоростью 3 мм/мин. После достижения в монослой заданного поверхностного давления система управления установкой продолжала поддерживать это давление

вплоть до окончания работы по переносу монослоев диина на твердую подложку. В качестве подложек использовали пластинки кварца и полированного кремния, которые предварительно очищали по стандартной технологии [6]. Кроме того, каждая кварцевая подложка предварительно покрывалась пятью ЛБ-слоями октадециламина (ОДА). Затем на подложку наносили методом ЛШ монослой диина. Наличие подслоев ОДА способствовало качественному переносу диина на подложку с коэффициентом переноса, равным единице. Для проведения структурных исследований монослой диина успешно переносили методом ЛШ непосредственно на чистую полированную поверхность кремния. Перенос монослоев диинов на твердые подложки осуществляли при величинах поверхностного давления 28 мН/м для *n*3-3, 19 и 35 мН/м для *n*6-6.

Пленки диинов на твердых подложках полимеризовались при излучении ртутной лампы низкого давления (Philips, $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм). Мощность излучения составляла 30 Вт. Источник излучения находился на стандартном расстоянии от образца, равном 25 см. Спектрофотометр Cintra 4040 (GBC Scientific Equipment, Австралия) использовали для измерения спектров поглощения образцов диинов на кварцевых подложках. Спектры измеряли как до облучения, так и после каждого сеанса УФ-воздействия на образец. Время непрерывного облучения образцов не превышало 5 мин. Это позволяло исключить нежелательный побочный эффект от возможного нагрева образца. Морфологию поверхностей монослойных пленок, перенесенных на кремниевые подложки, изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием автоэмиссионного сканирующего двухлучевого электронно-ионного микроскопа FEI Scios (Thermo Fisher Scientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Недавние исследования фотополимеризации монослойных пленок ЛШ ряда спиртовых производных несимметричных диацетиленовых *N*-арилкарбаматов показали возможность получения ПДА-пленок голубой фазы, сохраняющих свои оптические и структурные свойства при различных внешних воздействиях (продолжительное УФ-облучение, повышение температуры, длительное хранение при комнатной температуре) [12]. Высокая упорядоченность лентгмюровских пленок на поверхности водной субфазы достигалась за счет амфифильности молекул мономеров, способствовавшей достижению их преимущественной ориентации относительно нормали к поверхности субфазы.

В представленной работе использовались молекулы диинов с симметричной структурой, не обладавшие амфифильными свойствами. Такие молекулы располагались на поверхности водной субфазы в горизонтальном положении. Однако это не

исключало возможности для формирования из них ленгмюровского монослоя на поверхности водной субфазы вплоть до наступления коллапса. Образованию монослоя способствовало наличие сильных водородных связей в этих соединениях [13].

Способность органического соединения к образованию ленгмюровского монослоя легко обнаруживается путем измерения изотермы сжатия молекул вещества на поверхности субфазы. На рис. 1 показаны результаты измерения π - A -изотерм сжатия трех дииннов с симметричной структурой молекул. Изменение количества метиленовых групп в молекулах заметно отразилось на характере π - A -зависимостей. Для молекул диина $n3$ -3 уменьшение средней площади, приходящейся на одну молекулу на поверхности субфазы во время движения барьеров ванны навстречу друг другу, и одновременное увеличение поверхностного давления в формируемом монослое происходили непрерывно по классической схеме (рис. 1, кривая 1). Монослой последовательно переходил в газообразное, жидкое, а затем в жидкокристаллическое состояние. Плавный коллапс наблюдался при поверхностном давлении в монослое более 40 мН/м.

Увеличение количества метиленовых групп в молекулах диина до шести ($n6$ -6) изменило характер π - A -изотермы (рис. 1, кривая 2). Так, при достижении поверхностного давления 20 мН/м в формируемом монослое произошли небольшое изменение наклона кривой и переход к более медленному росту поверхностного давления. Это свидетельствовало об изменении структуры монослоя, характер которого определился при изучении структуры пленки с помощью метода СЭМ (результаты представлены ниже). Окончательный плавный коллапс в монослое происходил при поверхностном давлении более 50 мН/м.

Присутствие девяти CH_2 -групп в молекулах диина $n9$ -9 оказалось избыточным для успешного формирования ленгмюровского монослоя. После медленного нарастания поверхностного давления в пределах от нуля до 10 мН/м происходил коллапс монослоя в состоянии жидкости (рис. 1, кривая 3). По этой причине приготовление монослойной пленки из молекул диина $n9$ -9 и ее фотополимеризация оказались невозможными.

Оптические свойства монослоев двух других молекул симметричных дииннов изучали с помощью измерения спектров оптического поглощения монослойных пленок, перенесенных на кварцевые подложки методом ЛШ. Из-за прозрачности дииннов в видимой области спектра поглощение света в пленках молекул мономеров отсутствовало. Под воздействием УФ-излучения происходил постепенный переход ДА в состояние ПДА, и пленки начинали поглощать свет в видимой области спектра. Измерения спектров оптического поглощения монослоев начинали непосредственно после их переноса на кварцевые подложки и затем повторяли

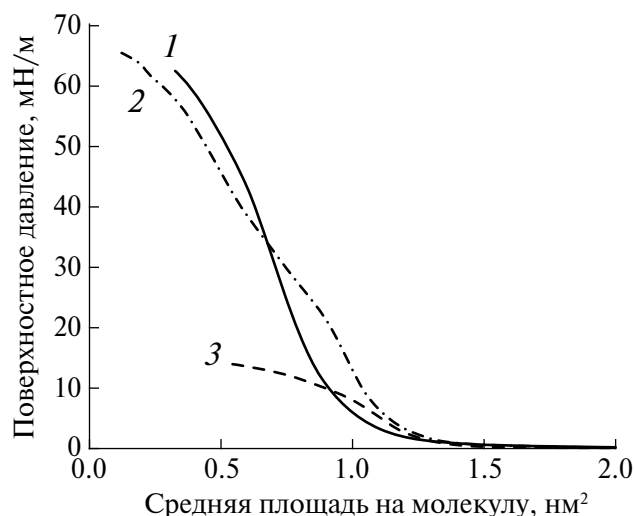


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоев молекул симметричных диинновых N -арилкарбаматов на поверхности водной субфазы: $n3$ -3 (1) [14], $n6$ -6 (2) и $n9$ -9 (3).

после каждого сеанса УФ-облучения образцов. На рис. 2 показаны спектры поглощения монослоев дииннов $n3$ -3 и $n6$ -6 после УФ-облучения в различные интервалы времени в пределах от 30 с до 60 мин. В результате УФ-облучения образцов происходило превращение пленки мономеров в пленку ПДА голубой фазы. Последовательное увеличение времени облучения образцов УФ-светом приводило не только к росту интенсивности полосы поглощения, обусловленному увеличением количества полимеризованных молекул дииннов, но и к смещениям спектральных полос поглощения в длинноволновую область. Последнее свидетельствовало об увеличении длины сопряжения полимерных цепей в процессе фотополимеризации. Отметим несколько важных различий в протекании реакций ТТП в монослоях дииннов $n3$ -3 и $n6$ -6: динамика перехода пленки ДА в пленку ПДА; полуширина на полувысоте экситонной полосы оптического поглощения ПДА голубой фазы после 60 мин УФ-облучения; положение максимума экситонной полосы поглощения после 60 мин УФ-облучения. Разобраться в причинах возникших различий помогли зависимости (рис. 3) амплитуд экситонных полос поглощения и спектральных положений максимумов этих полос от времени воздействия УФ-излучения на образцы. Из рис. 3а следует, что основной рост амплитуды полосы поглощения ПДА голубой фазы в пленке на основе дииннов $n3$ -3 (кривая 1) происходил в первые 5 мин воздействия УФ-излучения. На это указывает и тот факт, что за первые 30 с фотополимеризации амплитуда поглощения достигла половины от величины поглощения после 60 мин УФ-облучения (рис. 2а). Если посмотреть на изменение спектрального положения максимума полосы поглощения пленки диина $n3$ -3 в течение 60 мин УФ-воздействия (рис. 3б,

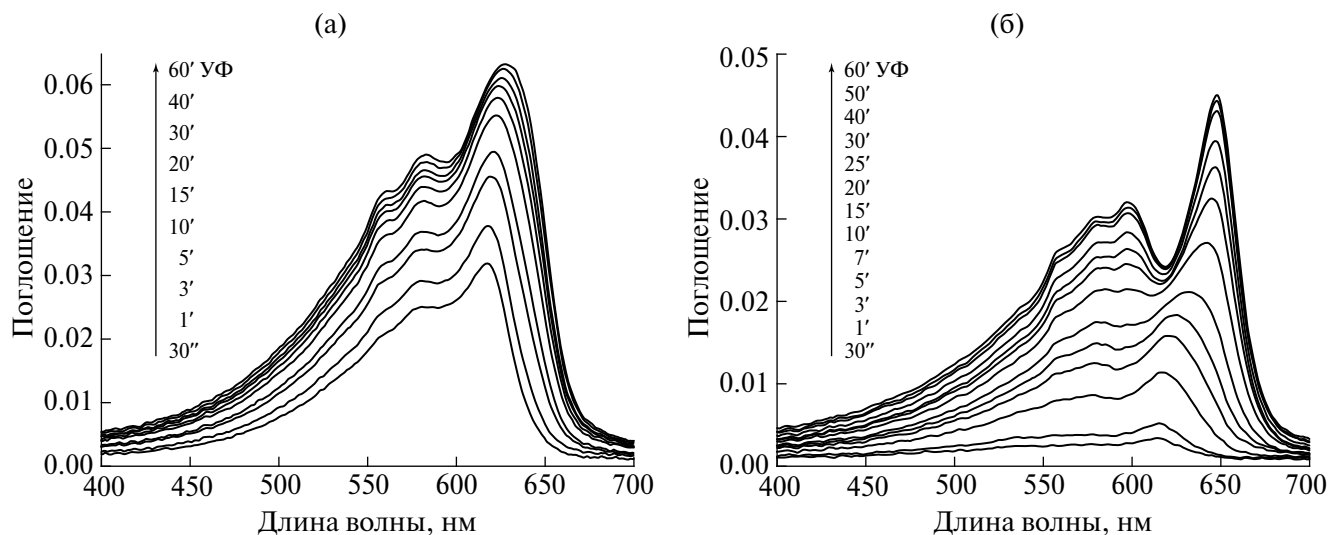


Рис. 2. Спектры оптического поглощения монослойных ЛШ-пленок диенов *n*3-3 (а) и *n*6-6 (б), измеренных после УФ-облучения образцов в разные промежутки времени.

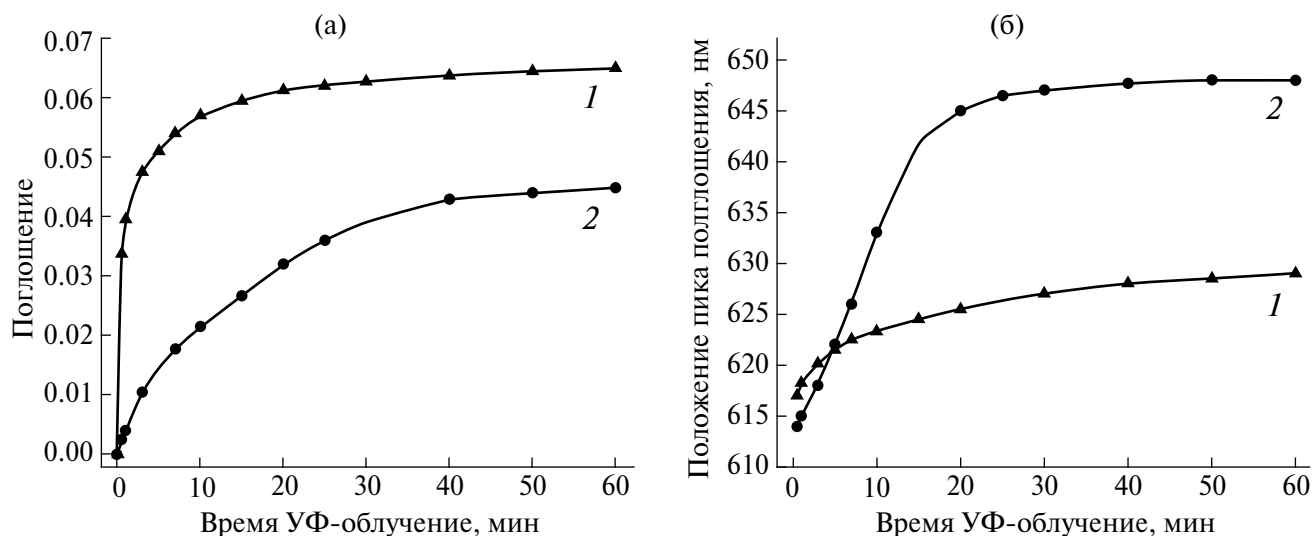


Рис. 3. Изменения интенсивности экситонной полосы поглощения ПДА (а) и ее смещения в длинноволновую область спектра (б) с увеличением времени воздействия УФ-излучения на пленки диенов *n*3-3 (1) и *n*6-6 (2).

кривая 1), то величина сдвига в длинноволновую область спектра составит 12 нм. Это означает, что за 60 мин облучения средняя длина сопряжения полимерных цепей в пленке увеличилась незначительно по сравнению с первыми минутами возникновения реакции ТТП, и максимум полосы поглощения сместился к 628 нм. Значительная активность диена *n*3-3 в реакции ТТП в первые минуты УФ-облучения стала причиной образования большого количества областей, в которых длина сопряжения полимерных цепей для ПДА голубой фазы оказалась на среднем уровне. Присутствие в пленке полимеров с различной длиной сопряжения полимерных цепей нашло свое отражение в небольшом уширении экситонной полосы поглощения после 60 мин УФ-облучения образца (рис. 2а).

Для монослоя диена *n*6-6 характер аналогичных зависимостей амплитуды поглощения (рис. 3а, кривая 2) и смещения ее максимума в длинноволновую область спектра (рис. 3б, кривая 2) с увеличением времени УФ-воздействия оказался совершенно другим. В отличие от диена *n*3-3 в процессе фотополимеризации диена *n*6-6 амплитуда полосы поглощения ПДА голубой фазы после 30 с облучения была небольшой и в дальнейшем плавно увеличивалась, не достигнув насыщения даже после 60 мин УФ-облучения (рис. 3а, кривая 2). Одновременно в течение первых 20 мин УФ-облучения происходило быстрое смещение экситонной полосы поглощения монослоя в длинноволновую область спектра (рис. 3б, кривая 2). Затем зависимость выходила на насыщение, а положение

максимума полосы поглощения достигало 648 нм. Характер поведения обеих зависимостей для диинна *n*6-6 позволяет предположить, что под действием УФ-излучения в образце в течение первых 20–30 мин происходил непрерывный переход молекул мономеров в состояние ПДА голубой фазы (рис. 3а, кривая 2). Одновременно увеличивались длины сопряжения полимерных цепей за счет присоединения молекул диинна из ближайшего окружения (рис. 3б, кривая 2). Во временном интервале облучения от 30 до 60 мин оба процесса замедлялись. Окончательное положение экситонной полосы поглощения, близкое к максимальному значению для ПДА голубой фазы [9], свидетельствовало о значительном увеличении длины сопряжения полимерных цепей ПДА голубой фазы по сравнению с образцом на основе диинна *n*3-3. Такой вывод подтверждался сужением экситонной полосы оптического поглощения образца на основе диинна *n*6-6 по сравнению с диинном *n*3-3 (рис. 2б).

Для изучения структурной организации образцов монослои дииннов переносили на кремниевые

подложки. Морфологию пленочных образцов дииннов и ПДА на их основе исследовали с помощью метода СЭМ. Обнаруженная доменная структура образцов являлась следствием горизонтального положения молекул дииннов на поверхности субфазы при формировании лэнгмюровского монослоя. Отсутствие амфифильных свойств у данных молекул дииннов определяло их положение. Перенос монослоев на твердые подложки методом ЛШ сохранял исходную организацию молекул в монослоях.

На рис. 4–6 показаны СЭМ-изображения поверхностей пленок ДА и ПДА, приготовленных на основе молекул дииннов *n*3-3 ($\pi = 28$ мН/м), *n*6-6 ($\pi = 19$ мН/м) и *n*6-6 ($\pi = 35$ мН/м) соответственно (в скобках указаны поверхностные давления в пленках при их переносе на подложки). Первоначально структурная организация пленки на основе диинна *n*3-3 была рассмотрена при сравнительном исследовании морфологии монослоя этого диинна и диинна с несимметричным строением молекулы [14]. На данном этапе работы с симметричными молекулами единственным фактором,

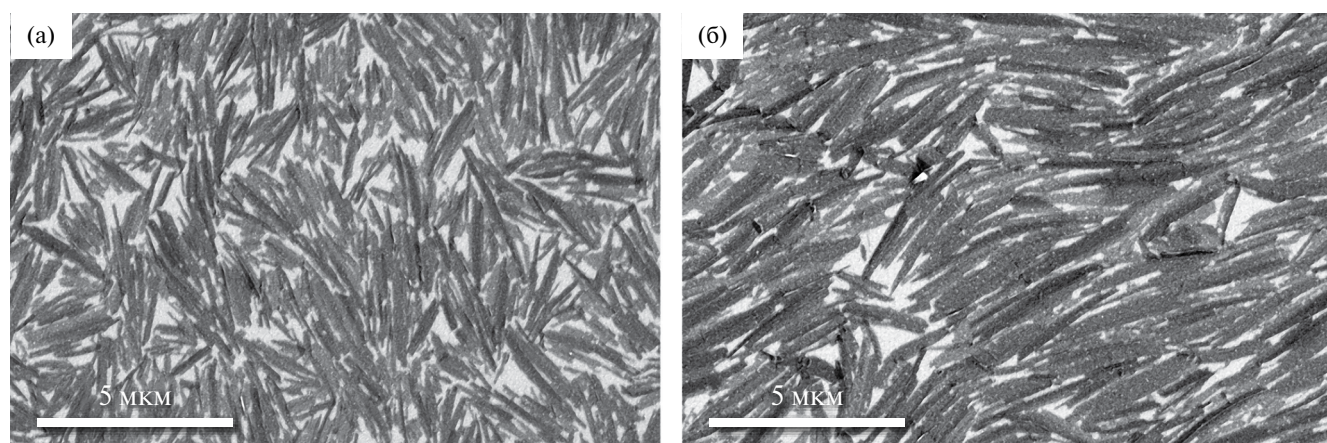


Рис. 4. СЭМ-изображения монослоя молекул диинна *n*3-3 ($\pi = 28$ мН/м) на поверхности кремниевой подложки, полученные до УФ-воздействия на пленку (а) и после 20 мин облучения (б).

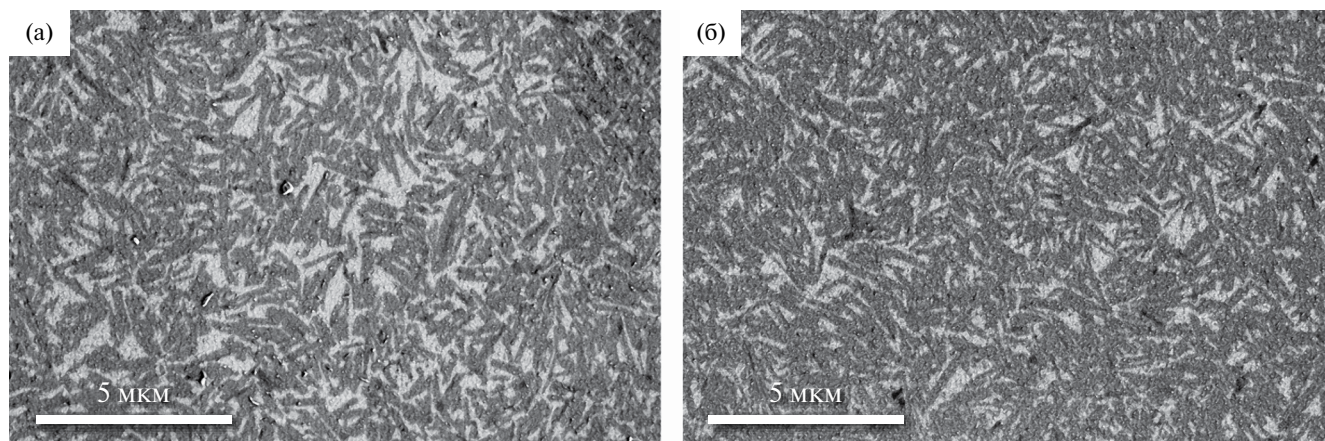


Рис. 5. СЭМ-изображения монослоя молекул диинна *n*6-6 ($\pi = 19$ мН/м) на поверхности кремниевой подложки, полученные до УФ-воздействия на пленку (а) и после 20 мин облучения (б).

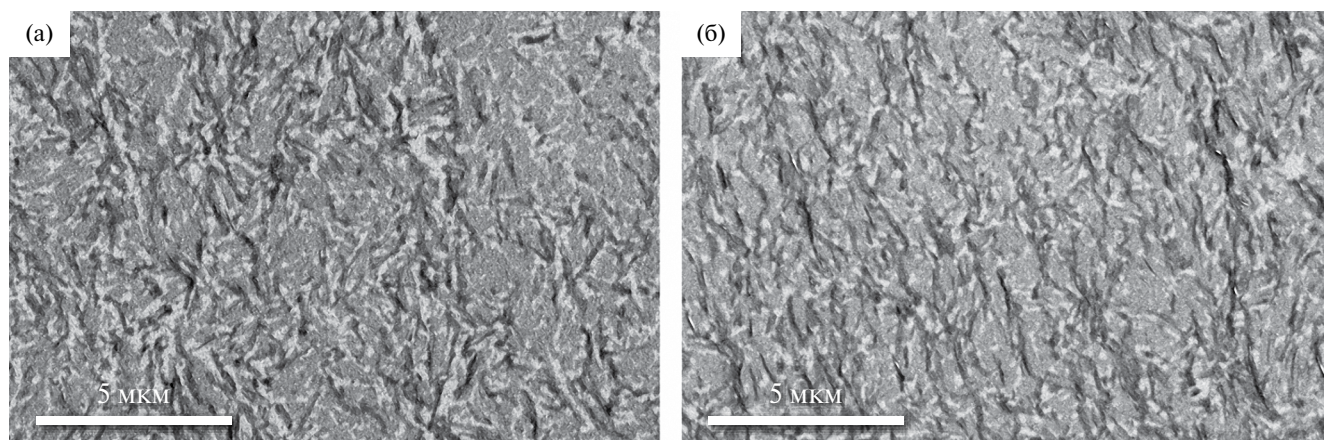


Рис. 6. СЭМ-изображения монослоя молекул диена лб-6 ($\pi = 35$ мН/м) на поверхности кремниевой подложки, полученные до УФ-воздействия на пленку (а) и после 20 мин облучения (б).

определявшим различия в протекании и в конечном продукте реакции ТТП, включая морфологию поверхности образцов, являлось количество метиленовых групп в исходных молекулах диенов.

На рис. 4 представлены изображения поверхности монослоя диена л3-3 до (а) и после (б) УФ-облучения образца. Пленка диена продемонстрировала четко выраженную доменную структуру в виде полосок, достигавших 3 мкм в длину и 0.4 мкм в ширину (рис. 4а). Такая доменная структура монослоя явилась следствием горизонтального положения молекул диена на поверхности водной субфазы. Форма доменов в виде полосок была обусловлена значительными размерами молекул диена и сильными водородными связями молекул внутри доменов. На рис. 4б показана поверхность пленки диена л3-3 после УФ-облучения в течение 20 мин. В результате фотополимеризации произошло увеличение размеров доменов и появилась преимущественная ориентация для большей части доменов в пленке. Структура пленки уплотнилась. Сравнение изображений поверхности пленки на рис. 4а и 4б позволяет прийти к заключению о том, что в течение первых 15–20 мин УФ-облучения домены объединялись в более крупные образования. Одновременно внутри доменов активно шла реакция ТТП-полимеризации (рис. 3а, кривая 1). Происходило быстрое образование областей ПДА голубой фазы с длиной сопряжения полимерных цепей, не достигавшей значительных размеров (рис. 3б, кривая 1).

Наличие в молекулах симметричного диена лб-6 , вдвое большего количества метиленовых групп, серьезно повлияло на результаты протекания реакции ТТП и морфологию монослойной пленки. Учитывая сложный характер π -А-изотермы сжатия монослоя данного диена (рис. 1, кривая 2), образцы для проведения спектральных и структурных исследований были перенесены на твердые подложки при поверхностных давлениях 19 и 35 мН/м.

Отметим, что при измерении оптического поглощения этих образцов под действием УФ-излучения их спектры различались почти в 2 раза по амплитуде поглощения, но были полностью идентичны по форме полос поглощения.

СЭМ-изображения поверхности монослоя диена лб-6 ($\pi = 19$ мН/м) и ПДА на его основе после полимеризации показаны на рис. 5а и 5б соответственно. Как и в предыдущем случае, монослой диена имел доменную структуру. Размеры доменов были гораздо меньше, но сохраняли форму полосок, лежащих горизонтально на поверхности подложки. Отсутствие в монослое диена доменов большего размера могло быть обусловлено только присутствием в структуре молекулы вдвое большего количества метиленовых групп, которые могли препятствовать сближению молекул мономеров. В результате фотополимеризации размеры доменов практически не изменились, что указывает на протекание реакции ТТП в каждом домене без взаимодействия с соседними доменами (рис. 5б).

На рис. 6а показано СЭМ-изображение поверхности монослоя диена лб-6 , перенесенного на твердую подложку при поверхностном давлении 35 мН/м. Видно, что при более высоком поверхностном давлении монослой имеет более плотную упаковку доменов. После полимеризации монослоя УФ-излучением (рис. 6б) изображение поверхности не претерпело существенных изменений. Этот факт подтверждает предположение, что реакция ТТП происходила в каждом домене без взаимодействия с соседними доменами. Отмеченная выше идентичность изменений под действием УФ-облучения спектров оптического поглощения образцов, приготовленных при поверхностных давлениях 19 и 35 мН/м (за исключением амплитуд поглощения), указывает на одинаковую организацию молекул диена в доменах. Удвоение амплитуды полосы оптического поглощения ПДА-пленки, приготовленной при давлении 35

мН/м, обусловлено уплотнением ленгмюровского монослоя в процессе его формирования до наступления коллапса. Уплотнение монослоя стало результатом изменения положения полосок доменов на водной поверхности, произошедшего при достижении поверхностного давления ~ 20 мН/м. Можно предположить, что при движении барьеров ленгмюровской ванны навстречу друг другу полоски доменов на поверхности водной субфазы стремились располагаться в направлении, параллельном барьерам. Структура доменов не изменялась, но плотность монослоя возрастала.

Рассматривая различия в морфологии образцов на основе молекул *n*3-3 и *n*6-6, можно прийти к заключению, что невозможность образования ленгмюровского монослоя на основе молекул диинна *n*9-9 и приготовления из него пленок на твердых подложках была обусловлена избыточным количеством метиленовых групп в молекулах диинна. При движении барьеров ленгмюровской ванны происходило сближение молекул на поверхности водной субфазы. Попытка измерения изотермы сжатия показала (рис. 1, кривая 3), что при достаточно малом значении поверхностного давления в слое происходили коллапс и образование трехмерных агрегатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение новой разновидности производных ДА, а именно диацетиленовых *N*-арилкарбаматов с симметричной структурой молекул, позволило обнаружить важные фундаментальные свойства этих соединений, которые могут оказаться полезными для их практического использования. Установлено, что отсутствие амфифильных свойств у молекул таких соединений не является препятствием для образования ленгмюровских монослоев на поверхности водной субфазы. На поверхности субфазы молекулы находились в горизонтальном положении, образуя в процессе формирования домены в виде полосок разного размера. Монослои успешно переносились на твердые подложки по методу ЛШ. При работе с такими соединениями необходимо учитывать тот экспериментальный факт, что избыточное количество CH_2 -групп в структурах молекул могло нарушить условия формирования ленгмюровской пленки. Именно это произошло с диинном *n*9-9. В то же время в монослоях двух других дииннов, перенесенных на твердые подложки, под действием УФ-излучения в результате реакции ТТП происходил переход в состояние ПДА-пленки. Отметим, что в результате фотополимеризации пленок симметричных дииннов *n*3-3 и *n*6-6, так же как и изученных ранее спиртовых производных несимметричных диинновых *N*-арилкарбаматов, происходил переход в устойчивое состояние ПДА голубой фазы (проблемы с получением голубой фазы для многих производных ДА упоминались

в литературе на протяжении многих лет). Примечательным является и тот факт, что максимальная эффективность реакции ТТП (интенсивность экситонной полосы оптического поглощения) наблюдалась для ПДА-пленки диинна *n*3-3, в то время как максимальная длина сопряжения полимерных цепей была обнаружена в ПДА-пленке диинна *n*6-6. Эти характеристики могут быть приняты во внимание при создании устройств молекулярной электроники с фотоиндуцированным переносом зарядов, когда необходимо учитывать не только количество фотовозбужденных электронов, но и время их релаксации.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН и Института кристаллографии им. А.В. Шубникова КККиФ НИЦ "Курчатовский институт" с использованием оборудования Центра коллективного пользования КККиФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wegner G. // Z. Naturforsch. B. 1969. V. 24. P. 824. <https://doi.org/10.1515/znb-1969-0708>
2. Vinogradov G.A. // Russ. Chem. Rev. 1984. V. 53. № 1. P. 77.
3. Polydiacetylenes: Synthesis, Structure and Electronic Properties / Eds. Bloor D., Chance R. 1985. 409 p.
4. Kruchinin V.N., Repinsky S.M., Sveshnikova L.L. // Thin Solid Films. 1994. V. 240. P. 131.
5. Kim T., Ye Q., Sun I. et al. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 6065. <https://doi.org/10.1021/la960810h>
6. Langmuir-Blodgett Films / Ed. Roberts G. New York: Plenum Press, 1990. P. 425.
7. Tieke B., Lieser G., Wegner G. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 1631.
8. Tamura H., Mino N., Ogawa K. // Thin Solid Films. 1989. V. 179. P. 33.
9. Patel G.N., Khanna Y.P., Ivory D.M. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. P. 899. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.180170513>
10. Zhong L., Zhu X., Duan P., Liu M. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 8871. <https://doi.org/10.1021/jp1020565>
11. 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>
12. 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>
13. Marinichev A.N., Vyaz'min S. Yu., Domnin I.N. // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. № 10. P. 1662.
14. Alekseev A.S., Vyaz'min S. Yu., Ivanov A.B. et al. // Crystallography Reports. 2024. V. 69. № 4. P. 541 <https://doi.org/10.1134/S1063774524600455>

SYMMETRICAL DIYNYLIC *N*-ARYLCARBAMATE MOLECULES WITH DIFFERENT NUMBERS OF CH₂ GROUPS IN SPACERS

© 2024 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 St. 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 photopolymerization of Langmuir-Schaefer films of diacetylene *N*-arylcabamate symmetrical molecules containing different numbers of methylene groups in the molecules was studied. The result of diyne films UV irradiation was the effective transition of the films into the stable state of blue phase polydiacetylene. The number of CH₂ groups in the molecules affected the efficiency of the monomers film transition into the polymer and the conjugation length of the polymer chains. Studying the morphology of the films using scanning electron microscopy showed the horizontal position of diyne molecules on the substrates in the state of domains, the sizes of which depended on the number of CH₂ groups in the molecules.

Keywords: Langmuir-Schaefer monolayer, diyne, diacetylene, photopolymerization, polydiacetylene chain conjugation length, morphology.