

УДК 538.975_L-V:535

ОБРАЗОВАНИЕ СТАБИЛЬНОЙ ГОЛУБОЙ ФАЗЫ ПОЛИМЕРА ПРИ УФ-ОБЛУЧЕНИИ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–ШЕФФЕРА ПРОИЗВОДНОЙ ДИИНОВОГО N-АРИЛКАРБАМАТА

А. С. Алексеев¹, И. Н. Домнин², А. Б. Иванов¹, Э. Вуоримаа-Лаукканен³,
Х. Лемметюйнен³, Н. А. Терещенко¹

В монослойных пленках Ленгмюра–Шеффера производной диинового N-арилкарбамата изучался процесс полимеризации под действием УФ-облучения. Обнаружено образование стабильной голубой фазы полимера производной диацетилена, устойчивой по отношению к избыточному УФ-свету и нагреву вплоть до температуры 120 °С. Формирование структурно упорядоченного ленгмюровского монослоя мономеров изучалось с помощью микроскопии под углом Брюстера.

Ключевые слова: монослойные пленки Ленгмюра–Шеффера, голубая фаза.

Производные диацетилена (ДА) были предметом большого числа исследований, касавшихся синтеза, структуры и оптических свойств, а также возможных применений этих соединений [1–9]. Во многих случаях для приготовления образцов использовалась техника Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Приготовленные этим методом мономолекулярные пленки диацетиленов имеют целый ряд преимуществ по сравнению с объемными монокристаллическими образцами этих веществ [10]. Так, термическая и механическая устойчивость полимеризованных ДА тонких пленок в совокупности со специфическими характеристиками самой пленки как таковой или характеристиками, привнесенными другими функциональными группами, могли бы с успехом быть использованы в микроэлектронике, интегральной оптике, биологических и химических сенсорах, при разработке других молекулярных устройств. Известно, что фотохимическая реакция диinov является реакцией топохимической полимеризации (ТП), что означает, что в процессе

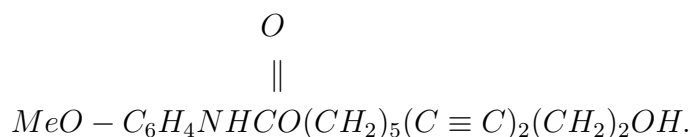
¹ ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: alexanderalekseev@yandex.ru.

² Санкт-Петербургский государственный университет, 198904 Санкт-Петербург, Петергоф.

³ Технологический университет Тампере, FI-33101 Тампере, Финляндия.

реакции средняя площадь, приходящаяся на молекулу, почти не меняется [11]. Также хорошо известно, что реакция не происходит до тех пор, пока группы, способные к реакции, не окажутся на определенном расстоянии и с определенной ориентацией по отношению друг к другу [5, 12, 13]. Процесс полимеризации ДА пленки, прозрачной для видимого света, может быть легко зарегистрирован с помощью спектроскопии видимого диапазона благодаря тому, что полидиацетиленовая (ПДА) пленка обладает исключительно высокой оптической плотностью в видимой области спектра [13–15]. Хорошо известны основные формы ПДА, носящие названия голубая фаза (максимум поглощения при $\lambda_{\max} \sim 620 - 640$ нм) и красная фаза ($\lambda_{\max} \sim 520 - 540$ нм) [16]. Очень часто в результате внешних воздействий (температура, механические напряжения, избыточное УФ-облучение и т.д.) голубая фаза переходит в красную фазу [17–20]. ПДА, обладающие такими цветовыми переходами, могут служить основой для создания различных химических и биосенсоров [21–25]. Гораздо реже встречаются “голубые” ПДА пленки, устойчивые к избыточному УФ-облучению или повышенной температуре окружающей среды. Именно таким пленкам посвящена данная работа.

Целью данного исследования явилось изучение ТП пленок Ленгмюра–Шеффера (ЛШ) диинового N-арилкарбамата несимметричного строения:



О синтезе данного соединения сообщалось ранее в работах [26, 27]. Для приготовления растворов мономеров диина ($c = 0.12 - 0.14$ ммоль) использовался хлороформ аналитической степени чистоты (Merck). Установка “KSV LB Mini trough” (KSV Instruments, Finland) служила для формирования монослоев на поверхности жидкой субфазы, измерения изотерм сжатия и переноса монослоев на твердые подложки. В качестве субфазы использовалась Milli-Q вода. Температура субфазы составляла 19 ± 0.5 °C. Пленки мономеров, сформированные на поверхности водной субфазы, переносились на кварцевые подложки с применением как ЛШ, так и ЛБ методов. Непосредственно перед использованием подложки очищались по стандартной технологии [1], и затем в течение 15 минут подвергались плазменному отжигу в атмосфере азота при низком давлении (система PDC-23G, Harrick). До переноса ЛШ монослоя диина кварцевые подложки сначала покрывались пятью слоями октадециламина (99%, Sigma) по ЛБ технологии, а затем методом ЛШ наносился монослой молекул диина. Для приготовления ЛБ монослоя мономеров чистая кварцевая подложка перемещалась методом вертикаль-

ного лифта из субфазы на воздух. В обоих случаях коэффициент переноса слоя был равен 1. Приготовленные образцы полимеризовались под действием УФ-света ртутной лампы низкого давления ($\lambda_{\max} = 254$ нм) мощностью 30 Вт с расстояния 23 см. Для измерения спектров поглощения образцов использовался спектрофотометр Shimadzu UV-3600.

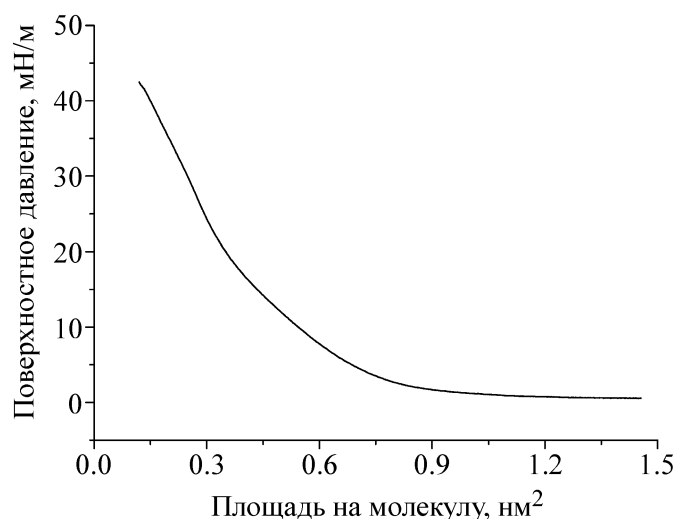


Рис. 1: π - A изотерма сжатия монослоя молекул производной диинового *N*-арилкарбамата.

На рис. 1 представлена изотерма зависимости поверхностного давления в монослое от площади, приходящейся на одну молекулу мономера диина (π - A изотерма), измеренная при движении барьеров лэнгмюровской ванны со скоростью 3 мм/мин. При сжатии монослоя изотерма продемонстрировала медленный рост, начиная от $A = 1.45$ нм²/мол. Экстраполированная к нулевому поверхностному давлению по линейной части изотермы предельная площадь на молекулу составила 0.54 нм²/мол. Следует отметить, что ранее при фотополимеризации спиртовых производных диацетилена голубая форма практически не наблюдалась, а сразу возникала красная форма ПДА, а изотермы исследованных производных диина демонстрировали сравнительно быстрый рост величины поверхностного давления в формируемом лэнгмюровском монослое с уменьшением площади, приходящейся на одну молекулу [28, 29]. Последнее обстоятельство могло приводить к быстрому формированию монослоя, что не позволяло отдельным молекулам мономеров занять более выгодное положение для достижения хорошо упорядоченной структуры пленки. Результатом этого было образование под действием УФ-облучения

красной фазы ПДА. Более плавное изменение π от A исследуемой здесь спиртовой производной диинового N-арилкарбамата позволяло надеяться на получение голубой фазы полимера в результате фотополимеризации монослоя мономеров.

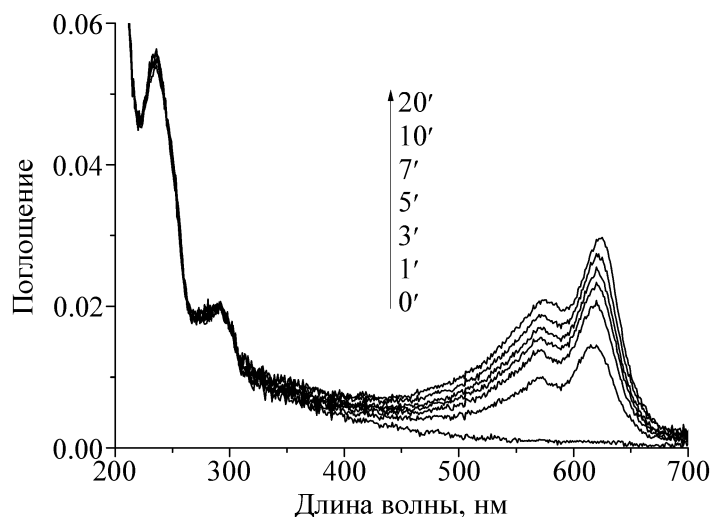


Рис. 2: Изменение спектра поглощения ЛШ монослоя длина в зависимости от времени облучения его УФ-светом.

Фотополимеризация однослойных пленок, приготовленных ЛШ или ЛБ методом, осуществлялась путем последовательного облучения образцов УФ-светом в интервале времени от 0 до 20 минут и измерения их спектров поглощения. На рис. 2 показано изменение спектра поглощения ЛШ монослоя исследуемого вещества в зависимости от времени его облучения УФ-светом. Видно, что в отсутствие УФ-облучения поглощение света пленкой в видимой части спектра отсутствует. Фотореакция в образце уверенно наблюдалась уже после 15 с облучения. Появлялась новая полоса поглощения с максимумами при 626 и 575 нм, отвечающая голубой фазе ПДА. Величина поглощения нелинейно росла со временем и приближалась к насыщению после 15-20 мин УФ-облучения (рис. 3), когда процесс перехода мономеров в состояние полимера приближался к завершению. Важно отметить, что поглощение света в монослое ПДА на длине волны 626 нм достигало значительной величины (≈ 0.03), а спектральное положение максимумов, как и форма спектра, оставались неизменными. Таким образом, даже после двадцатиминутного УФ-облучения образовавшийся ПДА оставался стабильным в состоянии голубой фазы. Примечательно, что аналогичный эксперимент, выполненный с использованием монослойного образца мономеров, приготовленного ЛБ методом на

чистой поверхности кварцевой подложки при ее перемещении из водной субфазы на воздух через плавающий монослой молекул диина, продемонстрировал полное совпадение результатов спектральных измерений обоих образцов. Полученные результаты указывают на строгую упорядоченность молекул мономеров в монослое на твердой подложке, если были соблюдены основные условия для успешного протекания реакции твердофазной топохимической полимеризации [5]. Это позволило получить и сохранить стабильную голубую фазу полимера, полимера с протяженной длиной сопряжения, даже при значительных дозах УФ-облучения пленки. Проверить справедливость предположения об упорядоченности молекул в пленке удалось путем изучения процесса формирования ленгмюровского монослоя на поверхности водной субфазы с помощью микроскопии под углом Брюстера [30].

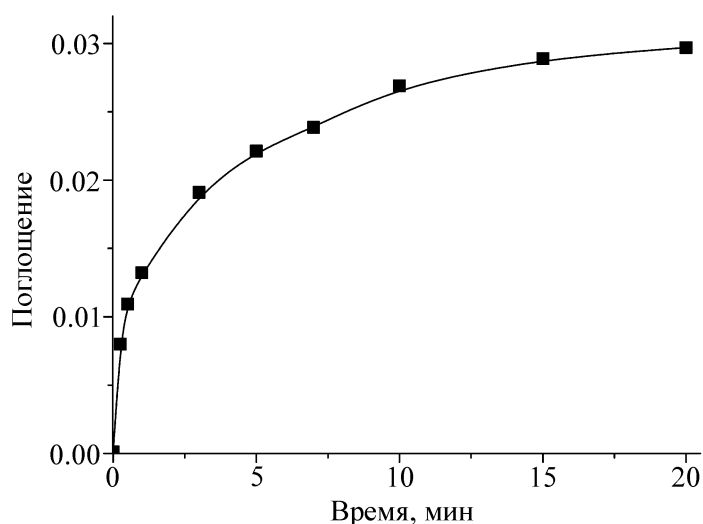


Рис. 3: Зависимость величины поглощения монослоем видимого света от времени УФ-облучения образца при $\lambda = 626$ нм.

Изображения формирующегося монослоя мономеров диина были получены с помощью оптической системы “KSV OPTREL BAM 300”, совмещенной с ленгмюровской ванной “KSV Minit rough” (KSV Instruments, Finland). Установка была оснащена He-Ne лазером ($\lambda = 633$ нм) с мощностью излучения 10 мВт, линейно-поляризованного в плоскости падения с помощью призмы Глана–Томсона. Свет, отраженный от интерфейса, проходил через вторую призму Гланна–Томсона и регистрировался CCD камерой. Микроскоп был настроен таким образом, что отражение от “чистой” границы раздела воздух-вода было минимальным. В результате получаемый сигнал оказался чувстви-

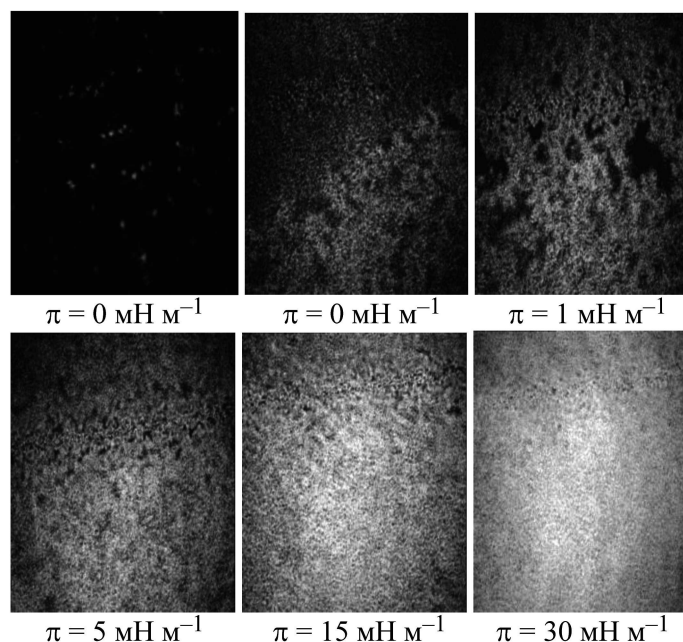


Рис. 4: Изображения формирующегося монослоя мономеров диина на поверхности водной субфазы, полученные с помощью микроскопии под углом Брюстера.

тельным к локальным изменениям оптических свойств интерфейса. Пространственное разрешение системы составило 2 мкм. На рис. 4 представлены изображения формирующегося монослоя мономеров диина, полученные в разные моменты времени: от нанесения молекул вещества на водную субфазу (до начала сжатия монослоя барьерами ванны) до состояния монослоя, сжатого до величины поверхностного давления 30 мН/м. Из рис. 4 видно, что в процессе формирования монослоя мономеров образовывалась достаточно однородная, упорядоченная структура его поверхности. В монослое фактически отсутствовали структурные особенности, которые могли бы указывать на появление заметных трехмерных образований. Это приводит к переходу монослоя мономеров диина в состояние стабильного голубого ПДА.

Способность полимерных пленок сохранять свои свойства в условиях повышенной температуры является важной характеристикой для возможных практических применений. С этой точки зрения монослойная пленка исследуемого вещества продемонстрировала достаточную стабильность. На рис. 5 показано изменение спектра поглощения ЛШ монослоя ПДА с повышением температуры образца от комнатной до 120 °С. Предварительно монослой мономеров был перенесен с поверхности водной субфазы на кварцевую подложку при поверхностном давлении 35 мН/м и затем облучен УФ-светом в

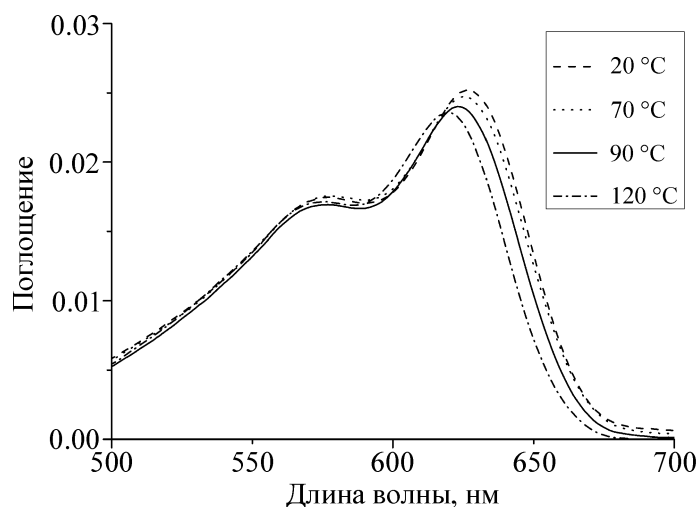


Рис. 5: Изменение спектра поглощения ЛШ монослоя ПДА с повышением температуры образца от комнатной до 120 °С.

течение 20 минут. С повышением температуры образца в указанном температурном интервале наблюдалось незначительное смещение максимума линии поглощения (≈ 5 нм) в коротковолновую область и уменьшение амплитуды поглощения всего на 7%. Таким образом, при нагревании до температуры 120 °С монослойная пленка сохраняла свойства, характерные для состояния голубой фазы ПДА.

Результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что монослой мономеров представленной производной диинового N-арилкарбамата под действием УФ-света эффективно переходит в ПДА голубой фазы, устойчивой к воздействию избыточного УФ-облучения и повышенной температуры. Основываясь на результатах более ранних исследований [31, 32], можно предположить, что такие характеристики позволят использовать данное вещество в пленочных структурах с переносом заряда при фотовозбуждении в качестве вторичной донорной системы.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук и Академии Финляндии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] G. Roberts, Ed. *Langmuir-Blodgett Films* (Plenum Press, N.Y., 1990).
- [2] V. V. Arslanov, *Adv. Colloid Interface Sci.* **40**, 307 (1992).
- [3] D. Day and H. Ringsdorf, *Macromol. Chem.* **180**, 1059 (1979).
- [4] B. Tieke, G. Lieser, and K. Weiss, *Thin Solid Films* **99**, 95 (1983).

- [5] T. Kim, Q. Ye, I. Sun, et al., *Langmuir* **12**, 6065 (1996).
- [6] K. Ogawa, *J. Phys. Chem.* **93**, 5305 (1989).
- [7] L. Yanusova, V. Klechkovskaya, L. Sveshnikova, et al., *Liq. Cryst.* **14**, 1615 (1993).
- [8] A. A. Deckert, L. Fallon, L. Kiernan, et al., *Langmuir* **10**, 1948 (1994).
- [9] A. Lio, A. Reichert, D. J. Ahn, et al., *Langmuir* **13**, 6524 (1997).
- [10] D. S. Chemla and J. Zyss, Eds. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Academic Press, Orlando, FL, 1987).
- [11] G. Wegner, *Z. Naturforsch.* **24B**, 824 (1969).
- [12] D. Bloor and R. R. Chance, Eds. *Polydiacetylenes. Synthesis, Structure and Electronic Properties*, NATO ASI Series E. Applied Science (Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1985).
- [13] B. Tieke, G. Lieser, and G. Wegner, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **17**, 1631 (1979).
- [14] M. A. Collins, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **26**, 367 (1988).
- [15] H. Tamura, N. Mino, and K. Ogawa, *Thin Solid Films* **179**, 33 (1989).
- [16] M. Schott, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15864 (2006).
- [17] G. N. Patel, R. R. Chance, and J. D. Witt, *J. Chem. Phys.* **70**, 4387 (1979).
- [18] R. R. Chance, R. H. Baughman, H. Muller, et al., *J. Chem. Phys.* **67**, 3616 (1977).
- [19] T. Itoh, T. Shichi, H. Takahashi, et al., *J. Phys. Chem. B* **109**, 3199 (2005).
- [20] Y. Tomioka, N. Tanaka, and S. Imazeki, *J. Chem. Phys.* **91**, 5694 (1989).
- [21] M. Rangin and A. Basu, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5038 (2004).
- [22] B. Yoon, S. Lee, and J. M. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1958 (2009).
- [23] Q. Cheng and R. C. Stevens, *Adv. Mater.* **9**, 481 (1997).
- [24] S. Kolusheva, R. Kafri, M. Katz, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 417 (2001).
- [25] T. Chan, and F. Gu, *Biosensors and Bioelectronics* **42**, 12 (2013).
- [26] A. N. Marinichev, S. Yu. Vyazmin, and I. N. Domnin, *Russ. J. Appl. Chem.* **78**, 1662 (2005).
- [27] S. Yu. Vyazmin, S. E. Berezina, L. A. Remizova, et al., *Russ. J. Org. Chem.* **38**, 775 (2002).
- [28] A. S. Alekseev, T. Viitala, I. N. Domnin, et al., *Langmuir* **16**, 3337 (2000).
- [29] A. S. Alekseev, I. N. Domnin, A. L. Grudin, et al., *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1317 (2000).
- [30] D. Vollhardt and V. Melzer, *J. Phys. Chem. B* **101**, 3370 (1997).
- [31] А. С. Алексеев, И. Н. Домнин, Н. В. Ткаченко, и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН*, N 5, 27 (2003).
- [32] А. С. Алексеев, И. Н. Домнин, Н. В. Ткаченко и др., *ЖФХ* **78**(3), 543 (2004).

Поступила в редакцию 28 апреля 2014 г.