

УДК 538.975_L-V:535

НОВЫЕ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНЫ ГОЛУБОЙ ФАЗЫ В УСЛОВИЯХ ДЛИТЕЛЬНОГО УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

А. С. Алексеев¹, И. Н. Домнин², А. Б. Иванов¹, Н. А. Терещенко¹

Изучены бислойные пленки Ленгмюра–Шефера голубой фазы полидиацетилена трех спиртовых производных несимметричных дииновых N-арилкарбаматов. Обнаружено, что уменьшение или увеличение количества метиленовых групп в гидрофобной части молекулы диина на одно звено приводит при длительном (до 80 минут) УФ-облучении пленки либо к постепенной трансформации голубого полимера в пурпурный, либо к максимальному росту длины сопряжения полимерной цепи голубого полимера.

Ключевые слова: спиртовая производная диина, голубая фаза полимера, пленки Ленгмюра–Шефера.

Производные диацетилена (ДА) являются предметом активных исследований химиков и физиков на протяжении нескольких десятилетий. Химики, синтезируя все новые соединения, стараются создать материалы с заранее заданными свойствами, которые обеспечат им широкое практическое использование. Стимулом для этого поиска являются замечательные физико-химические свойства этих соединений [1–4]. В свою очередь, физиков особо привлекают уникальные оптические свойства диinov, проявляющиеся в результате реакции твердофазной топохимической полимеризации (ТТП) [5]. Переход бесцветных диацетиленов в интенсивно окрашенные полидиацетилены (ПДА), например, в результате фотополимеризации, позволяет получать материалы с различными свойствами, напрямую зависящими от химического состава и структуры исходных молекул мономеров [1]. К числу таких материалов относятся и несимметричные дииновые N-арилкарбаматы [6, 7]. В последнее время мы провели комплексные исследования свойств ряда спиртовых производных таких соединений в состоянии тонких

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

² Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, 198904 Россия, Санкт-Петербург, Петергоф.

пленок Ленгмюра и Ленгмюра–Шефера (ЛШ) [8, 9]. Предварительные исследования авторов впервые продемонстрировали возможность получения ПДА трех типов на основе одного класса спиртовых производных ДА. Установлено, что результат фотополимеризации (переход мономеров в полимеры красной, пурпурной или голубой фазы) зависит от количества метиленовых групп (CH_2) в гидрофобной (m) и гидрофильной (n) частях молекул, а также типа арильного заместителя. Эксперименты позволили впервые обнаружить нехарактерный для любых спиртовых производных диацетилена переход мономеров в полимеры голубой фазы в результате фотополимеризации под действием УФ-излучения [9]. Кроме того, при определенном соотношении количества метиленовых групп в гидрофобной и гидрофильной частях молекул мономеров удалось получить полимерные пленки голубой фазы, обладающие исключительной устойчивостью к повышенным температурам окружающей среды [10]. Совокупность полученных данных указывала на необходимость дальнейшего изучения именно голубой фазы ПДА, не наблюдавшейся никем ранее при изучении любых спиртовых производных диенов.

В случае кислотных производных ДА очень часто после нескольких минут УФ-облучения пленки голубой (максимум полосы поглощения ~ 620 нм) или пурпурной (575 нм) фазы полимера переходили в красную (500 нм) фазу с короткой длиной сопряжения полимерных цепей. При полимеризации спиртовых производных обычно с самого начала пленка мономеров превращалась в полимер только красной фазы. Дальнейшее воздействие УФ могло разрушить полимер [1, 11].

В настоящей работе представлены результаты исследования полимеризации бислойных образцов трех спиртовых производных диацетилена с различным значением m (4, 5, 6) при $n = 2$ и метокси (MeO) группой в арильном заместителе и приведен их сравнительный анализ. Общим для этих соединений явился переход пленки молекул мономеров в голубую фазу полидиацетилена под действием УФ-облучения. Структурная формула молекул мономеров имеет следующий вид: $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_m(\text{C}\equiv\text{C})_2(\text{CH}_2)_n\text{OH}$. В дальнейшем в тексте каждое из указанных веществ будет обозначаться как MeO- m -2, где значение величины m равно 4, 5 или 6.

Целью данного исследования являлось изучение влияния длительного УФ-облучения бислойных образцов спиртовых производных несимметричных диеновых-N-арилкарбаматов на их способность сохранять стабильность голубой фазы ПДА.

Синтез соединений данного типа был описан ранее [9]. В экспериментах раствор каждого соединения в хлороформе аналитической чистоты (Merck) распределялся по

поверхности водной субфазы (Milli-Q) ленгмюровской ванны KSV LB 5000 System 2 (KSV Ltd., Finland). Температура субфазы составляла 20 °С. Концентрация молекул отдельного соединения в растворе была ~ 0.2 мМ. Скорость движения барьеров ванны при формировании монослоя на поверхности водной субфазы и измерении π -А изотермы сжатия составляла $2.25 \text{ см}^2 \text{ мин}^{-1}$. Условия формирования ленгмюровских монослоев на поверхности водной субфазы, измерения изотерм сжатия слоев и их переноса на кварцевые подложки были подробно описаны в [9, 12]. Перенос монослоев на кварцевые подложки, предварительно очищенные по стандартной технологии [13], осуществлялся ЛШ методом при поверхностном давлении в монослое 28 мН/м. Каждый образец состоял из двух ЛШ слоев молекул мономеров. Для фотополимеризации пленок на кварцевых подложках использовалась стандартная ртутная лампа низкого давления с мощностью излучения 30 Вт на длине волны 254 нм. Расстояние между источником УФ-излучения и поверхностью образца составляло 25 см. Изменения спектров поглощения образцов под действием УФ-света регистрировались с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950 (USA).

Измерения спектров поглощения образца начинались непосредственно после переноса пленки на кварцевую подложку и затем повторялись после каждого УФ-облучения образца. Ранее нами были выполнены аналогичные измерения на монослойных образцах соединений MeO-4-2 и MeO-5-2, когда суммарное время УФ-облучения не превышало 20 минут [9]. Спектральное положение полос поглощения монослоев соответствовало голубой фазе ПДА, а амплитуды сигналов возрастали с увеличением времени облучения, так и не достигнув насыщения. Кроме того, при фотополимеризации монослоя молекул соединения MeO-6-2 была обнаружена значительная зависимость длины сопряжения полимерных цепей от времени фотовозбуждения образца. Для оценки возможного практического использования новых соединений возникла необходимость исследований всех трех необычных спиртовых производных диацетилена в условиях более длительного воздействия на образцы УФ-света. Предполагалось, что полимерные пленки либо перейдут из состояния голубой фазы в пурпурную (или красную), либо сохранят свои свойства.

Переход ПДА голубой фазы в полимер с меньшей длиной сопряжения можно было ожидать в случае соединения MeO-4-2, поскольку по мере облучения образца УФ-светом в спектре поглощения полимерной пленки происходило непрерывное перераспределение интенсивностей экситонного и колебательного [2, 4] пиков (рис. 1). После облучения бислойного образца в течение 45 минут стал очевидным переход пленки ПДА

голубой фазы в пурпурную с меньшей длиной сопряжения полимерных цепей. Несмотря на то, что при длительном внешнем воздействии произошел цветовой переход ПДА пленки из голубой фазы в пурпурную, необходимо отметить достаточную устойчивость голубой фазы в течение 15–20 минут УФ-облучения.

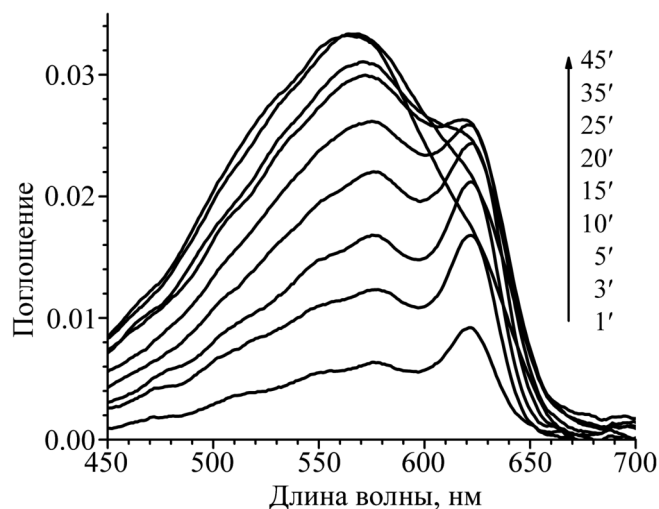


Рис. 1: Спектры поглощения пленки бислой MeO-4-2 в зависимости от времени УФ-облучения.

При увеличении количества метиленовых групп в гидрофобной части молекулы с 4 до 5 соединение MeO-5-2 продемонстрировало устойчивость полимерной пленки голубой фазы по отношению к длительному УФ воздействию (рис. 2). С началом УФ-облучения пленки мономеров в спектре поглощения образца появлялась полоса, положение экситонного максимума которой (~ 621 нм) соответствовало образованию голубой фазы полимера. После УФ-облучения образца в течение 20 минут амплитуда поглощения света продолжала расти и достигала насыщения после 60 минут УФ-облучения, а форма полосы поглощения оставалась практически неизменной. Увеличение времени облучения образца до 80 минут не повлияло на указанные характеристики и бислойная пленка оставалась в стабильном состоянии голубой фазы ПДА. За 80 минут УФ-облучения максимум экситонной полосы поглощения сместился от 621 нм к 625 нм, что указывало на небольшое увеличение длины сопряжения полимерных цепей и улучшение структурной организации полимерной пленки. Таким образом, фотополимеризация бислойной ЛШ пленки молекул MeO-5-2 позволила получить ПДА голубой фазы, обладающий исключительной стабильностью и устойчивостью по отношению к длительному УФ-облучению.

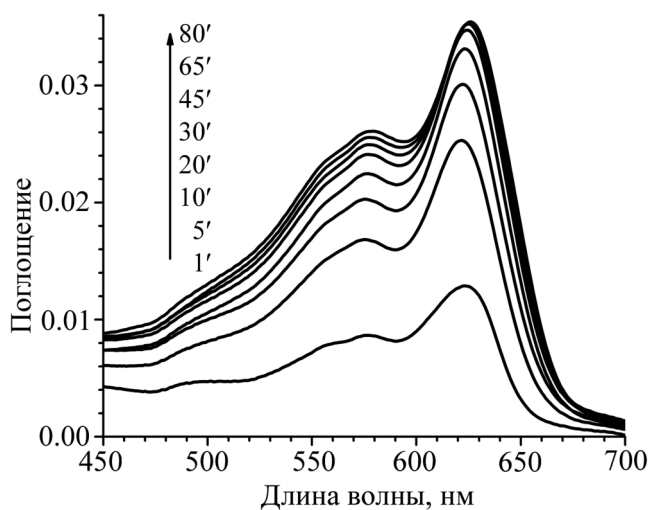


Рис. 2: Спектры поглощения пленки бислоя MeO-5-2 в зависимости от времени УФ-облучения.

Анализ результатов исследования тонких пленок соединений MeO-4-2 и MeO-5-2 позволил предположить, что дальнейшее увеличение количества метиленовых групп в гидрофобной части молекулы спиртовой производной диацетиленов может снова изменить характеристики продукта полимеризации. Однако следует отметить, что выполненные нами ранее эксперименты по фотополимеризации пленок соединения MeO-9-2 показали переход монослоев мономеров сначала в пурпурную фазу ПДА, а после 7 минут УФ-облучения в образцах доминировала красная фаза ПДА [8]. Поэтому для дальнейших исследований было выбрано соединение MeO-6-2, наиболее близкое к соединению MeO-5-2. Результаты предварительных исследований монослойных образцов диинна MeO-6-2 были представлены в работе [11]. Для проведения корректного сравнительного анализа результатов фотополимеризации всех трех соединений образцы диинна MeO-6-2, как и образцы двух других соединений, были приготовлены в виде бислоевых структур с помощью метода Ленгмюра–Шефера. На рис. 3 представлены результаты последовательного измерения спектра поглощения бислоевой пленки соединения MeO-6-2 в зависимости от времени ее УФ-облучения. Поглощение фотонов в видимой области спектра в свежеприготовленной пленке молекул мономера не было обнаружено, что указывало на отсутствие следов полимера в исходном веществе. После УФ-облучения в течение 1 минуты возникла полоса поглощения с максимумом в области 618 нм. С увеличением времени облучения амплитуда сигнала поглощения плавно нарастала и достигала насыщения при ~60 минутах воздействия на образец. После 80 минут УФ-облучения

максимум экситонной полосы поглощения сдвинулся по отношению к первоначальному положению на 30 нм и оказался при 648 нм. Полимеризация бислоя мономеров MeO-6-2, сопровождавшаяся значительным смещением экситонной полосы поглощения, продемонстрировала формирование исключительно устойчивой пленки ПДА голубой фазы с наибольшей длиной сопряжения полимерных цепей по сравнению с двумя другими соединениями.

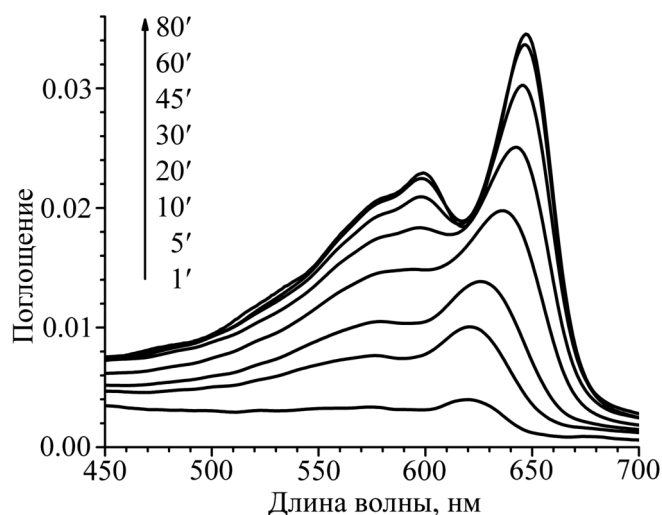


Рис. 3: Спектры поглощения пленки бислоя MeO-6-2 в зависимости от времени УФ-облучения.

Изменения спектральных характеристик бислойных образцов всех трех спиртовых производных диацетилена в процессе фотополимеризации в зависимости от времени УФ воздействия представлены на рис. 4. Различия в кинетике перехода молекул мономеров со значением m , равным 4, 5 и 6, в полимерное состояние хорошо видны на рис. 4(а). Так в случае соединения MeO-4-2 переход пленки мономеров в ПДА голубой фазы происходил в первые 15–20 минут УФ-облучения, когда поглощение света в области 620 нм достигало своего максимального значения (рис. 4(а), кривая 1). В дальнейшем наблюдалось уменьшение поглощения в области существования голубой фазы полимера и одновременное увеличение поглощения в полосе с максимумом ~ 570 нм, указывавшее на переход полимера из голубой фазы в пурпурную фазу (рис. 1). Дополнительным индикатором этого являлось медленное смещение максимума экситонной полосы поглощения в сторону коротких длин волн (рис. 4(б), кривая 1).

Иной характер перехода молекул мономера в полимерное состояние наблюдался при фотополимеризации пленки диина MeO-5-2 (рис. 4(а), кривая 2). Уже после 10 минут

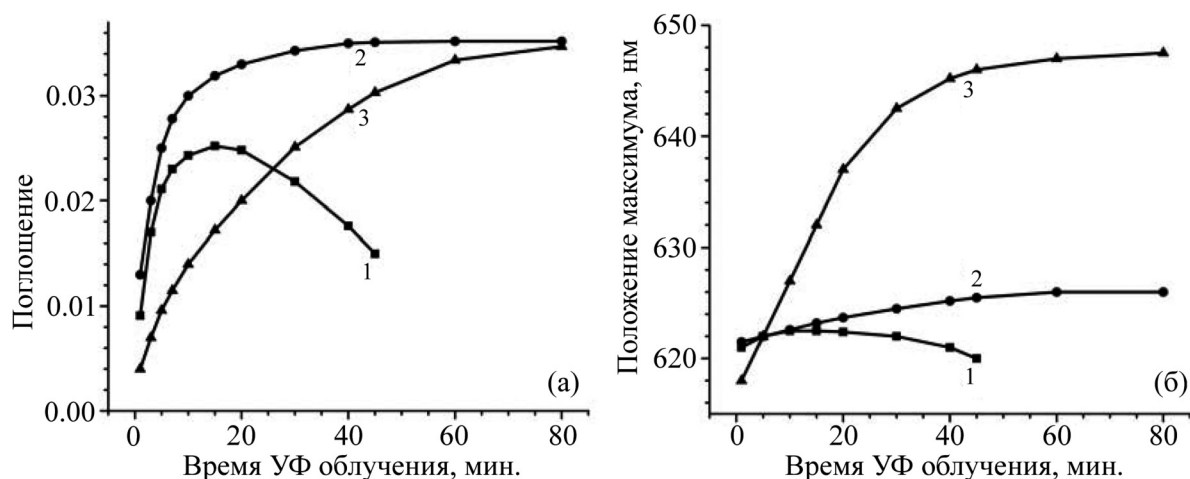


Рис. 4: Изменение интенсивности (а) и положения максимума (б) экситонной полосы поглощения пленок с $t = 4$ (кривая 1), 5 (кривая 2) и 6 (кривая 3) с увеличением времени УФ-облучения.

УФ-облучения $\sim 90\%$ молекул мономера перешли в состояние голубой фазы ПДА. В интервале от 10 до 30 минут облучения происходил более медленный рост величины поглощения. После 40 минут сигнал достигал насыщения, а форма полосы поглощения не изменялась даже после 80 минут воздействия УФ-облучения (рис. 2). Исключительная стабильность пленки голубой фазы ПДА, полученной на основе соединения MeO-5-2, подтверждается и результатами регистрации спектрального положения полосы поглощения пленки в процессе ее фотополимеризации (рис. 4(б), кривая 2). За 80 минут УФ-облучения полоса поглощения образца сместилась всего на 4 нм.

Кинетика полимеризации образца с бислоевой пленкой соединения MeO-6-2 существенно отличалась от кинетики двух описанных выше соединений. После кратковременного воздействия УФ-облучения появилась полоса поглощения, характерная для полимера голубой фазы и с амплитудой сигнала, значительно меньшей, чем за то же время в случае двух других дииннов (рис. 2 и 3). Переход пленки мономеров в полимер голубой фазы происходил гораздо медленнее, и приблизился к завершению только после 80 минут облучения (рис. 4(а), кривая 3). В то же время после завершения полимеризации образца MeO-6-2 величина сигнала поглощения сравнивалась с поглощением, зарегистрированным для полимерной пленки на основе MeO-5-2, что указывало на схожесть эффективностей преобразования пленок мономеров в полимерные пленки голубой фазы для обоих веществ. Важно отметить, что за 80 минут УФ-облучения образца MeO-6-2 пик экситонной полосы поглощения сместился от своего начального положения на

~30 нм (рис. 3). Это означало, что с увеличением дозы УФ-облучения образца происходило непрерывное увеличение длины сопряжения полимерных цепей формировавшегося полимера голубой фазы. Известно, что цвет ПДА с карбаматной группой зависит от длины сопряжения полимерной цепи и в случае голубой фазы ($\lambda_{\text{макс}} \approx 620 - 650$ нм) она достигает 30 и более сопряженных единиц мономеров [14]. Следовательно, полосы поглощения полимеров с $m = 4$ и 5 находились в начальной области спектра, характерной для существования голубой фазы ПДА, когда длина сопряжения цепи близка к 30 единицам, а соединение с $m = 6$ в состоянии полимера, имея полосу поглощения с максимумом в области 648 нм, обладало наибольшей для голубой фазы ПДА длиной сопряжения полимерных цепей.

Таким образом, впервые со времени открытия в 1969 году Вегнером реакции ТТП при УФ-облучении пленок спиртовых производных ДА удалось получить полимеры голубой фазы, не только устойчивые по отношению к длительному УФ-облучению, но и способные увеличивать длину сопряжения цепей голубого полимера с увеличением времени облучения. Такие полимеры могут найти практическое применение, например, в устройствах молекулярной электроники.

Работа выполнена при поддержке Российской Академии наук в рамках научной программы РАН № 01.20.0953449.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. Tieke, *Adv. Polym. Sci.* **71**, 79 (1985).
- [2] V. V. Arslanov, *Adv. Colloid Interface Science* **40**, 307 (1992).
- [3] X. Chen, G. Zhou, X. Peng, and J. Yoon, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 4610 (2012).
- [4] H. Zuilhof, H. M. Barentsen, M. Van Dijk, et al., in: *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials*, ed. H. S. Nalwa (Academic Press, Los Angeles, 2001), p. 339.
- [5] G. Wegner, *Z. Naturforsch.* **24B**, 824 (1969).
- [6] С. Ю. Вязьмин, С. Е. Березина, Л. А. Ремизова и др., *ЖОрХ* **38**, 817 (2002).
- [7] А. Н. Мариничев, С. Ю. Вязьмин, И. Н. Домнин, *ЖПрХ* **78**, 1691 (2005).
- [8] A. Alekseev, P. Ihalainen, A. Ivanov, et al., *Thin Solid Films* **612**, 463 (2016).
- [9] A. Alekseev, P. Ihalainen, A. Ivanov, et al., *Thin Solid Films* **645**, 108 (2018).

- [10] A. S. Alekseev, I. N. Domnin, A. B. Ivanov, and N. A. Tereschenko, *Mendeleev Commun.* **28**, 409 (2018).
- [11] A. S. Alekseev, I. N. Domnin, A. L. Grudin, et al., *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1317 (2000).
- [12] A. S. Alekseev, I. N. Domnin, A. B. Ivanov, et al., *Mendeleev Commun.* **28**, 435 (2018).
- [13] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films* (Plenum Press, New York, 1990).
- [14] G. N. Patel, Y. P. Khanna, D. M. Ivory, et al., *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **17**, 899 (1979).

Поступила в редакцию 23 января 2019 г.

После доработки 25 апреля 2018 г.

Принята к публикации 25 апреля 2018 г.