

Полимерные монослои и пленки Ленгмюра – Блоджетт. Политиофены

В.В.Арсланов

*Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 952–5308*

Проанализированы структура и свойства монослоев и пленок Ленгмюра–Блоджетт проводящих олиго- и политиофенов. Обобщены результаты изучения влияния размера, числа и состава заместителей в молекулах политиофена, а также регулярности их распределения по цепи на стабильность монослоев. Рассмотрены возможности получения качественных пленок Ленгмюра–Блоджетт. Значительное внимание уделено свойствам смешанных монослоев и пленок Ленгмюра–Блоджетт политиофенов с дифильными соединениями различной природы. Сопоставлены эффективные длины сопряжения и проводимости политиофенов для пленок Ленгмюра–Блоджетт и пленок, сформированных из раствора. Приведены примеры использования пленок Ленгмюра–Блоджетт при решении научных и практических задач.

Библиография — 100 ссылок.

Оглавление

I. Введение	963
II. Монослои и пленки Ленгмюра – Блоджетт олиго- и политиофенов	964
III. Монослои и пленки Ленгмюра – Блоджетт политиофенов	965
IV. Смешанные монослои и пленки Ленгмюра – Блоджетт олиго- и политиофенов	970
V. Перспективы применения пленок Ленгмюра – Блоджетт политиофенов в молекулярных устройствах	977
VI. Заключение	978

I. Введение

Метод Ленгмюра–Блоджетт — универсальный метод сборки многослойных планарных ансамблей. В последние годы число задач, решаемых с помощью этого метода, значительно расширилось. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) занимают важное место в фундаментальных и прикладных исследованиях молекулярной архитектуры. В обзоре¹ были рассмотрены вопросы двумерной полимеризации в основном традиционных мономеров или их аналогов, в которые для увеличения дифильности введены углеводородные радикалы. В подавляющем большинстве случаев полимеризация в монослоях и ПЛБ проводится путем фотооблучения ненасыщенных соединений, таких как акриловые и метакриловые липиды, эфиры фумаровой и малеиновой кислот, непредельные жирные кислоты и т.п. В рамках последней группы систем были рассмотрены моно- и полидиацетиленовые дифильные соединения, относящиеся к классу проводящих полимеров.

Статья² была посвящена анализу структуры и свойств монослоев и ПЛБ полимеров. В ней рассмотрены особенности упаковки макромолекул на поверхности жидкости и твердого тела, совместимость высоко- и низкомолекулярных соединений в монослоях, влияние степени полимериза-

ции, размера и ориентации боковых групп на фазовые состояния монослоев, соответствие архитектуры монослоев Ленгмюра и ПЛБ и многие другие вопросы. Однако в этой статье не были рассмотрены так называемые специальные полимеры, к которым мы относим проводящие макромолекулы с сопряженными связями, полимеры, синтезированные для использования в нелинейной оптике, высокостабильные многофункциональные сетчатые полимеры. Обилие появившегося в последние годы материала по свойствам монослоев и ПЛБ только проводящих полимеров не позволяет провести подробный анализ этих систем в рамках одной журнальной публикации. Поэтому автор предполагает представить отдельные дискуссии по наиболее перспективным и активно исследуемым в виде ПЛБ проводящим полимерам.

Среди таких полимеров (полидиацетилены, полианилин, полипиррол, полифенилены и др.) политиофены занимают особое место, прежде всего благодаря тому, что они растворяются в обычных растворителях и образуют достаточно стабильные монослои на поверхности воды в атмосфере воздуха, а также имеют относительно высокие устойчивость и проводимость в допированном состоянии.

Начало активных исследований полимеров с внутренней проводимостью относится к 1970-м годам, когда был синтезирован полидиацетилен.^{3,4} Органические проводящие полимеры обладают квазиодномерной структурой, которая, в какой-то степени, аналогична структуре комплексов с переносом заряда (КПЗ). В проводящем состоянии оба типа материалов находятся в виде заряженных молекул. При этом для КПЗ проводимость много выше вдоль осевого направления уложенных в стопку молекул благодаря перекрыванию π -орбиталей соседних комплексов. В случае проводящих полимеров перенос заряда осуществляется вдоль цепи из-за перекрывания π -орбиталей соседних моно-

В.В.Арсланов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией адгезии полимеров ИФХ РАН. Телефон: (095)955–4489, e-mail: arslanov@serv1.phyche.ac.ru
Область научных интересов: физическая химия полимерных систем и поверхностных явлений.

мерных остатков. Цепная структура проводящих полимеров приводит к сильным взаимодействиям электронных состояний с возбужденными конформационными состояниями (солитоны, поляроны, биполяроны), что характерно для одномерных систем. Относительно слабые межцепные взаимодействия обеспечивают диффузию молекул-допантов в полимерной цепи. Для политиофенов с заместителями в третьем или в четвертом положениях уменьшение интенсивности межцепных взаимодействий способствует растворимости полимеров в обычных растворителях. Это свойство политиофенов является основным при решении вопроса об использовании для их организации техники Ленгмюра–Блоджетт. Так, в работе⁴ отмечено, что если проводимость незамещенных политиофенов составляет $50\text{--}100\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, то в случае поли(3-метилтиофена) она достигает $500\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, а для некоторых замещенных политиофенов может приближаться к $1000\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$.

Синтез политиофенов проводят химическим или электрохимическим способом. В первом случае образуется непроводящий полимер, который может быть переведен в проводящее состояние химическим или электрохимическим допированием. Во втором случае получают допированный (окисленный) полимер, который может быть химически восстановлен (дедопирован) до состояния изолятора. Эффективность допирования определяется по положению и интенсивности характеристической полосы поглощения, соответствующей $\pi\text{--}\pi^*$ -переходу, а также по изменению цвета полимера. С помощью оптических спектров поглощения можно также определить эффективную длину сопряжения полимерных цепей. Чем больше длина сопряжения, тем выше проводимость полимера. Увеличить длину сопряжения удастся путем химического синтеза политиофенов с регулярной структурой. При этом электропроводность может увеличиться в 100 раз.³

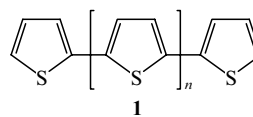
Отмеченные выше особенности политиофенов используются при создании монослоев и ПЛБ, имеющих перспективы применения в качестве сенсоров на металлы и газы, фотоэлектрических и электрохромных устройств, оптических переключателей, солнечных батарей и др.

Используя метод Ленгмюра–Блоджетт при создании планарных ансамблей сопряженных полимеров, преследуют цель получить упорядоченные, организованные одинаковым образом молекулярные цепочки, т.е. достичь максимально возможной длины сопряжения для повышения внутримолекулярной проводимости и обеспечения переноса носителей заряда между соседними молекулами. Однако возможности этого метода могут быть реализованы только при условии формирования истинных однослойных пленок (монослоев) с согласованной молекулярной ориентацией на поверхности жидкости и способности этих монослоев к переносу на твердые подложки с образованием многослойных ансамблей. Об успехе этих операций обычно судят по результатам структурных исследований или исследований методом оптической спектроскопии. Последний метод позволяет оценить особенности зонной структуры и длину сопряжения созданной системы. Заключительным этапом исследования является измерение проводимости полученных ПЛБ. В зависимости от конечной цели исследований определяют и другие, например нелинейно-оптические, фото- и электрофизические, свойства систем. Большинство работ по теме настоящего обзора выполнено в соответствии с описанной схемой, поэтому целесообразно следовать этой схеме и при их обсуждении.

Казалось бы, одного взгляда на политиофеновую цепочку (**1**)[†] достаточно, чтобы убедиться в том, что эти полимеры не способны формировать устойчивые монослои на поверхности воды и, тем более, на твердых подложках.

[†] Здесь и далее в обзоре рассматриваются полимеры на основе тиофен-2,5-диила.

Однако, как будет видно в дальнейшем, с этой точкой зрения согласны не все исследователи.



Проблема повышения стабильности монослоев **1** может быть решена по крайней мере двумя способами: путем введения в молекулу групп, способных повышать ее поверхностную активность, и путем создания смешанных монослоев с дифильными соединениями, образующими стабильные монослои. Достоинства и недостатки этих двух способов получения стабильных монослоев из молекул, не являющихся «строгими дифильными», рассмотрены в работе². Здесь следует подчеркнуть, что для полимеров с четко выраженными функциями, обусловленными, во-первых, наличием определенных активных групп или сопряженных связей и, во-вторых, реализацией заданной конформации или структуры боковых цепей, определяющих операционные возможности молекул и их ансамблей, введение второго компонента является нежелательным, так как приводит к уменьшению плотности ключевых элементов (функциональных групп, молекул, доменов) в слое и, как следствие, к снижению эффективности функционирования устройства на базе этих элементов. Поэтому усилия исследователей прежде всего направлены на получение таких производных политиофенов, для растекания которых не требуется их разбавления другими компонентами, т.е. создания смешанных монослоев с веществами матрицы, обладающими высокой поверхностной активностью. Отметим основные пути этих исследований.

1. Прививка к одному из концов олиготиофеновой цепи, выступающей в данном случае в качестве гидрофобной составляющей дифильной молекулы, полярной группы.

2. Введение в каждый тиофеновый остаток боковой алкильной цепи. Этот способ успешно работает в случае линейных полимеров.²

3. Введение в каждый тиофеновый остаток одной или двух оксикальких групп, повышающих полярность тиофенового фрагмента.

4. Сополимеризация (в том числе и блоксополимеризация) тиофеновых фрагментов с группами, обеспечивающими распределение фрагментов по поверхности субфазы. В этом случае важно, чтобы второй компонент также имел сопряженные связи.

5. Синтез регирегулярных поли(3-R-тиофенов), где R — алкильная, алкоксильная или другая группа.

Однако эти пути не всегда приводят к желаемому результату, поэтому широко исследуют и смешанные системы, в которых функциональные возможности ключевых элементов при оптимальном соотношении компонентов сохраняются.

II. Монослой и пленки Ленгмюра–Блоджетт олиготиофенов

Влияние полярной группы на изотермы сжатия монослоев трехзвенных олиготиофенов **2–7** на поверхности воды при 10°C иллюстрирует рис. 1. Можно видеть, что соединения **2** и **3** не формируют стабильные монослои.² Сложные эфиры **4–6** образуют конденсированные монослои, у которых предельная площадь на молекулу (A_0) составляет $27\text{--}29\text{ \AA}^2$. Такая площадь, по мнению авторов, соответствует вертикальному расположению тертиофеновых единиц, которые направлены в сторону воздушной фазы, поскольку являются более гидрофобными по сравнению с полярной составляющей молекулы олигомера. Учитывая параметры характерных точек на изотермах сжатия **4–6**, авторы работы⁵ полагают,

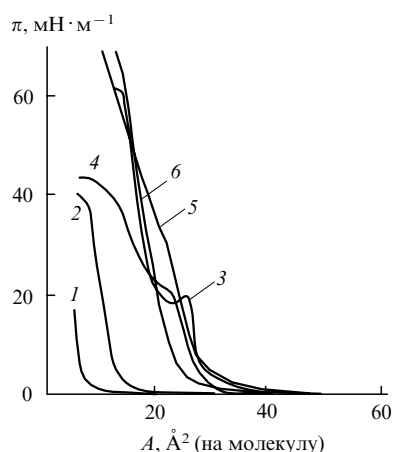
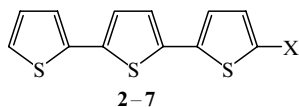


Рис. 1. Изотермы сжатия производных тиртиофенов при 10°C.⁵ 1 — 2, 2 — 3, 3 — 4, 4 — 5, 5 — 6, 6 — 7.

что монослои этих олигомеров стабильны до значений поверхностного давления (π) 20 (4 и 5) и 30 $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$ (6).



X = CHO (2), CH_2OH (3), CH_2OCOMe (4), $\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CMe}_2$ (5), $\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_7\text{Me}$ (6), $\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{16}\text{Me}$ (7).

Для длинноцепочечного производного 7 поверхностное давление при разрушении составляет всего несколько единиц, а экстраполированная к нулевому значению поверхностного давления площадь на молекулу не превышает 23 \AA^2 . В этом случае образуется конденсированный монослой, в котором, по-видимому, реализуется плотная упаковка углеводородных цепей, а менее гидрофобная тиртиофеновая группа может быть погружена в водную фазу. Вследствие очень малых молекулярных площадей U-образная конфигурация молекул в монослое исключена. По-видимому, авторы переоценили возможности этих соединений давать стабильные однослойные пленки (монослои): для соединения 4 с ростом температуры изотермы смещены к меньшим площадям. Кроме того, возможность «погружения в воду» тиофеновых групп определяется не длиной связанных с ними углеводородных цепей, а их взаимодействиями с молекулами воды. К сожалению, в работе не приведены данные по изменению поверхностного давления при остановке подвижного барьера поверхностных весов.

Получить монослои из олиготииофенов с большим числом звеньев удастся только при их смешении с эйкозановой (арахиновой) кислотой.⁵

Авторы работы⁶ в рамках стратегии формирования одномерных проводящих систем получили монослои и ПЛБ из шестизвенного олиготииофена 1 ($n = 4$, S_6). Монослои переносили на твердую подложку при поверхностном давлении 15 $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$ ($A = 25 \text{\AA}^2$). Ориентация цепей, найденная из дихроичного отношения, была вертикальной относительно подложки (рис. 2). Восемнадцатислойные ПЛБ термически полимеризовали (270°C, 2.5 ч). На основании электронных спектров ПЛБ исходного олигомера S_6 и продукта его термической полимеризации установлено, что в последнем длина сопряжения была больше. Отмечено также, что олигомер S_6 полностью растворяется в нитробензоле и трихлорбензоле, а полимер, синтезированный в ПЛБ, в этих растворителях не растворяется.

Способность олиготииофенов растворяться в различных растворителях, а также возможность координации в них атомов серы с металлами⁷ — свойства, на которые обра-

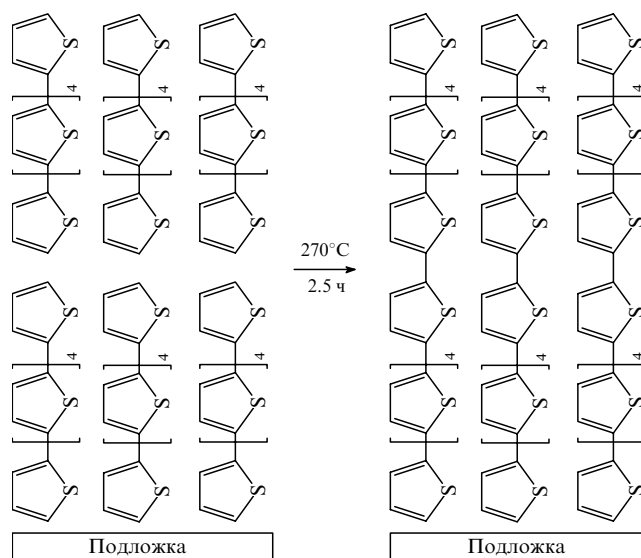
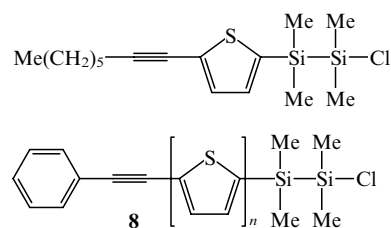


Рис. 2. Организация шестизвенных тиофенов 1 (S_6) в ПЛБ до и после термической полимеризации.⁶

щают особое внимание в связи с исследованиями в области самоорганизованных монослоев^{8–10} — систем, весьма близких к ПЛБ. Такого рода работа была проведена для систем, содержащих олиготииофеновые группы, ковалентно связанные, с одной стороны, с 1-хлортетраметилдисилановой группой, а с другой — с фенилэтинильной (соединение 8) или гексилэтинильной группой.^{11, 12}



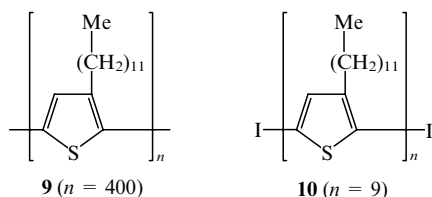
$n = 1, 2, 4$

Адсорбцию олиготииофена 8 из раствора в толуоле проводили на поверхности $\text{SiO}_2(3000 \text{\AA})/\text{Si}$. Авторам удалось получить самоорганизованные монослои, плотность которых зависела от числа тиофеновых колец в молекуле и увеличивалась с ростом длины олигомерной цепи. Очевидно, что для реализации латеральной проводимости требуется высокая плотность поверхностного слоя, а для получения больших значений поперечной проводимости необходимо, по крайней мере, шесть-семь тиофеновых звеньев в молекуле олигомера.^{13–17}

III. Монослои и пленки Ленгмюра – Блоджетт политиофенов

Одна из попыток получить монослои и ПЛБ из индивидуальных производных политиофенов предпринята в работе¹⁸. Авторы синтезировали поли(3-додецилтиофен) электрохимической и химической полимеризацией. Электрохимическую полимеризацию 3-додецилтиофена осуществляли в гальваностатических условиях при плотности анодного тока 2 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ и 5°C в атмосфере аргона, используя в качестве растворителя нитробензол.¹⁹ Растворимая в хлороформе фракция полимера 9 имела среднюю молекулярную массу 10⁵. Химический синтез включал три стадии: синтез 3-додецилтиофена,²⁰ получение из него диiodo-3-додецилтиофена²¹ и полимеризацию.²² Конечный продукт (10) по дан-

ным гель-проникающей хроматографии имел молекулярную массу $2.3 \cdot 10^3$.



Предельные площади на мономерный остаток для монослоев химически и электрохимически синтезированных поли(3-додecilтиофенов) составили соответственно 14.4 и 11.2 Å². Авторы считают, что поскольку первое значение коррелирует с рассчитанным с использованием структурной модели значением 14.7 Å² для плоскостей тиофеновых колец, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки, то именно такая ориентация реализуется для монослоя химически синтезированного политиофена. В этом случае остается непонятной роль углеводородной цепи, имеющей поперечное сечение ~ 18.5 Å². К этому вопросу мы вернемся при анализе структуры монослоев других производных тиофена. Здесь отметим, что оба поли(3-додecilтиофена) плохо растекаются и не образуют истинных стабильных монослоев на поверхности воды.² Предельная площадь монослоя химически синтезированного политиофена была выше, чем монослоя тиофена, полученного электрохимическим способом, однако первые монослои были менее стабильны и не могли быть перенесены на твердые подложки. Вертикальный метод Ленгмюра – Блоджетт «не работал» и в случае электрохимически полимеризованного поли(3-додecilтиофена). Однако горизонтальным методом при поверхностном давлении 12 мН·м⁻¹ удалось перенести монослой и получить пленки Х-типа в несколько десятков слоев на гидрофобизованной октадецилтрихлорсиланом твердой подложке. К сожалению, для структурных исследований полученных пленок не использовали дифракционные методы, и поэтому о совершенстве организации этих пленок судить нельзя.

Очевидно, что рассмотренные выше пленки с осторожностью можно классифицировать как ПЛБ, для которых характерно наличие четкой молекулярной ориентации в слоях и чередование слоев. Это замечание следует иметь в виду при анализе приведенных ниже результатов исследований ПЛБ поли(3-додecilтиофена). На рис. 3 представлены зависимости оптического поглощения и изменения частоты кварцевого резонатора от числа слоев электрохимически полимеризованного поли(3-додecilтиофена). Небольшой излом на зависимости поглощения от числа слоев при $N = 10$ можно объяснить либо неполным переносом на подложку толстых пленок из-за неоднородности формирующейся поверхностной морфологии, либо снижением струк-

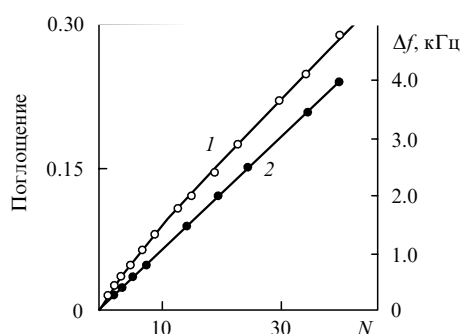


Рис. 3. Зависимости оптического поглощения (1) и изменения резонансной частоты (f) кварцевого кристалла (2) от числа монослоев (N) политиофена 9.¹⁸

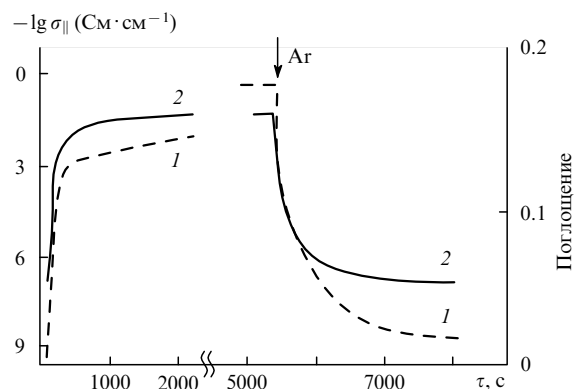


Рис. 4. Зависимости удельной электропроводности (1) и оптического поглощения (2) 40-слойной ПЛБ политиофена 9 от времени выдержки в парах иода и изменение этих характеристик после удаления иода потоком аргона.¹⁸

турной корреляции, обусловленным разупорядочением полимерных сегментов. Из данных по оптическому поглощению рассчитана толщина монослоя в ПЛБ, составившая 35 Å. Это значение ближе к результату эллипсометрического измерения толщины (30 Å), чем к толщине монослоя, полученной с помощью структурной модели (19–24 Å). Линейность зависимости изменения частоты кварцевого резонатора от N свидетельствует о постоянстве массы монослоя, переносимого на твердую подложку (масса одного слоя на 1 см² была равна 350 нг), а также о том, что изменение наклона зависимости оптического поглощения от N связано с ориентационными эффектами, а не с изменением массы переносимых монослоев. Удельная электропроводность недопированной пленки не зависит от числа слоев для $N \leq 40$ и равна $9 \cdot 10^{-10}$ См·см⁻¹. При допировании иодом проводимость возрастает на 8 порядков и ее предельная величина зависит от числа слоев: для $N = 1, 20$ и 40 значения проводимости соответственно равны 0.014, 0.20 и 0.51 См·см⁻¹. Кривые изменения $\sigma_{||}$ (латеральная проводимость) и поглощения при 760 нм в процессе допирования в парах иода приведены на рис. 4. В течение первых 460 с $\sigma_{||}$ возрастает на 6 порядков и затем за 4300 с достигает насыщения. После продувки ячейки аргоном, удаляющим из системы иод, проводимость возвращается к исходному значению. Кубическая восприимчивость ($\chi^{(3)}$) недопированной пленки достигает $1 \cdot 10^{-9}$ э.ст.ед. При допировании $\chi^{(3)}$ уменьшается на 10% и приобретает первоначальное значение после удаления из системы иода.²³

Следует подчеркнуть, что при комплексных исследованиях ПЛБ поли(3-додecilтиофена) не обнаружено каких-либо особенностей многослойных структур, не характерных для объемного состояния этого сопряженного полимера.

Уменьшение²⁴ или увеличение²⁵ длины алкильной цепи в положении 3 тиофенового кольца в полимере (с C₁₂ до C₈ или C₁₇) практически не влияет на способность полимера формировать стабильные монослои. Предельная площадь на остаток для монослоя поли(3-октилтиофена) (11) не превышает 10 Å², а для поли(3-гептадецилтиофена) (12) — 12 Å² (рис. 5). Полученное в последнем случае низкое значение предельной площади монослоя связывают²⁵ с отрывом некоторой части молекул или их звеньев от поверхности водной субфазы (неполное растекание). По данным эллипсометрии толщина слоя на 50% превышала толщину, рассчитанную для монослоя, поэтому низкое значение A_0 может быть связано и с образованием наклоненной бислойной структуры.²⁵ На рис. 5 приведены также изотермы сжатия мономера 3-гептадецилтиофена (13). Видно, что переход к мономеру, снижающий внутрицепную когезию за счет разрыва ковалентных связей полимера, незначительно улучшает растекание тио-

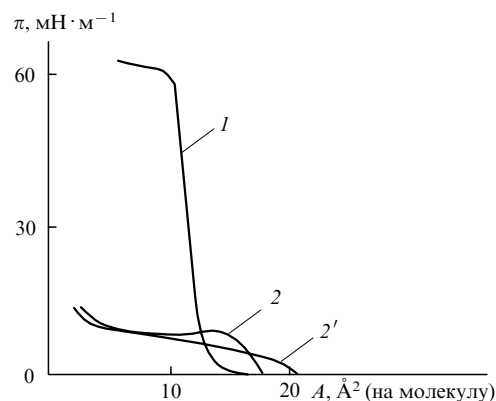


Рис. 5. Изотермы сжатия монослоев политиофена **12** (**1**) и его мономера **13** на поверхности воды (**2**) и 10^{-3} М раствора CdCl_2 (**2'**).²⁵

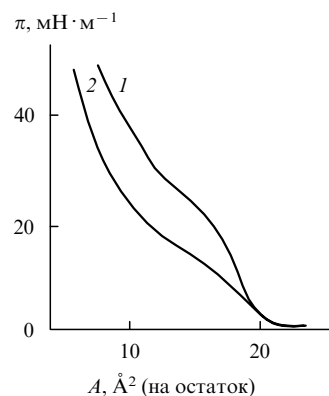
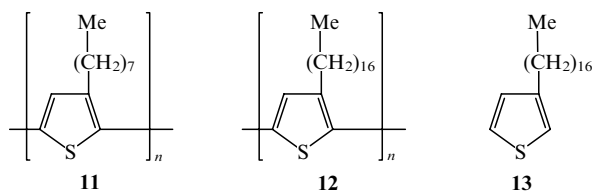
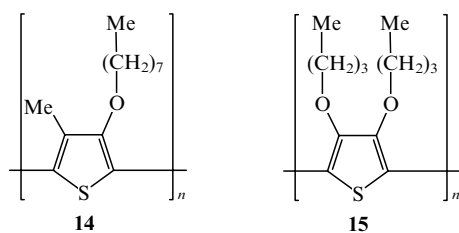


Рис. 6. Изотермы сжатия монослоев политиофена **15** на поверхности воды при 11 (**1**) и 26 °C (**2**).²⁸

фена и приводит к формированию жидкого монослоя с низким давлением разрушения.



Таким образом, введение алкильной цепи в тиофеновое звено незначительно улучшает способность полимера к растеканию за счет снижения когезионных взаимодействий между тиофеновыми кольцами. Однако гидрофильность тиофеновых звеньев остается на достаточно низком уровне, не позволяющем обеспечить формирование устойчивого монослоя на поверхности воды. Введение в тиофеновое кольцо в положения 3 и 4 заместителей, в частности, алкоксигруппы с образованием поли(3-октилокси-4-метилтиофена) (**14**), не позволяет получить истинный монослой на поверхности воды.^{26, 27}

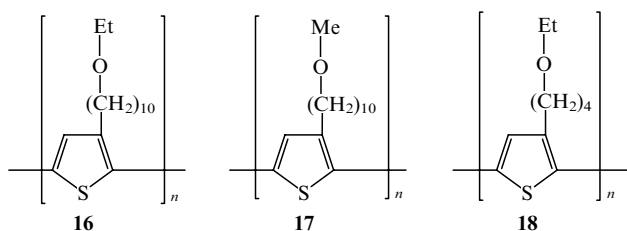


Идея гидрофиллизации каждого тиофенового кольца в политиофене реализована в работе²⁸, авторы которой синтезировали и исследовали свойства монослоев поли(3,4-дибутокситиофена) (**15**). Политиофен **15** синтезировали исходя из 3,4-дибромтиофена и бутаоксида натрия в присутствии оксида меди и иодида платины с последующим химическим окислением мономера с помощью трихлорида железа.

Изотермы сжатия соединения **15** для двух температур представлены на рис. 6. Разрушение монослоя при 11 °C наступает выше поверхностного давления 20 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, что, по мнению авторов, может быть связано со складыванием монослоя и образованием бислойной пленки. При более высокой температуре разрушение наблюдается при более низком π . Пленки Ленгмюра–Блоджетт политиофена **15** получали при 11 °C и поверхностном давлении 12 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$. В этих условиях изменения π и A были пренебрежимо малы в

течение 2 ч, а предельная площадь на остаток составляла 20 \AA^2 . В работе²⁹ найдено, что тиофеновые цепи, ориентированные длинными осями перпендикулярно поверхности субфазы и имеющие двугранный угол 90°, занимают площадь 28 \AA^2 . Однако в работе¹⁸ показано, что молекулы тиофена, цепи которой расположены параллельно поверхности воды, а кольца имеют перпендикулярную этой поверхности ориентацию, требуются площадь на остаток 14.7 \AA^2 . Тогда значение площади на остаток 20 \AA^2 , найденное для политиофена **15**, должно соответствовать полимеру, ось которого направлена параллельно поверхности воды, а двугранный угол между повторяющимися звеньями находится в интервале от 0 до 90°. Реализующаяся закрученная конформация обусловлена стерическими взаимодействиями между объемными алкоксизаместителями в третьем и четвертом положениях кольца. Спектр поглощения 28-слойной ПЛБ политиофена **15** не отличается от спектра этого полимера в твердом состоянии, причем интенсивность поглощения в максимуме (полоса при 462 нм) линейно возрастает с увеличением числа слоев ($N \leq 30$). Оптическая спектроскопия была использована для анализа стабильности ПЛБ политиофена **15**, хранившихся в различных условиях:²⁸ в темноте, на дневном свете и при искусственном освещении с длиной волны света > 500 нм. После 30 дней старения поглощение при 462 нм для первого образца не изменилось, тогда как для второго и третьего образцов оно уменьшилось соответственно на 35 и 24%. Максимум поглощения ПЛБ политиофена **15** смещен в область более коротких длин волн по сравнению с максимумами поглощения твердых поли(3-алкилтиофенов) (~500 нм)³⁰ и поли(3-буксокси-4-метилтиофена) (545 нм).²⁶ Эти данные указывают на то, что стерические взаимодействия между двумя объемными боковыми цепями и полимерной цепью способствуют формированию такой конформации полимера, в которой тиофеновые звенья повернуты относительно друг друга. При этом уменьшается эффективная длина сопряжения. По данным рентгеновской дифракции²⁸ блочный полимер **15** является частично кристаллическим и имеет спиральную конформацию, которая, по видимому, сохраняется в растворе (хлороформ). Поскольку конформация полимерной цепи и структура ПЛБ в значительной степени определяют электрические²⁷ и нелинейно-оптические свойства, то необходимо проведение структурных исследований этих систем.

Потерпев неудачу при попытке получения стабильных монослоев и ПЛБ поли(3-алкилтиофенов), Бологнези с соавт.³¹ синтезировал политиофены **16–18**, в положении 3 которых содержатся простые эфирные группы.



На рис. 7 представлены изотермы сжатия монослоев политиофенов **16**–**18**. Видно, что кривые в достаточной степени различаются, причем наиболее интересными являются области площадей на остаток, превышающих 14.7 \AA^2 (минимальная предельная площадь, которую может занимать мономер тиофена). Предельные площади на остаток для полимеров **16**–**18** соответственно равны 20, 15.5 и 15.3 \AA^2 . Авторы предположили, что во всех трех случаях атомы кислорода в монослой находятся в контакте с водной подложкой, а различия в площадях объясняются различным наклоном углеводородных спейсеров боковых цепей. Также учитывается и угол между соседними мономерными единицами, в зависимости от которого площадь на такую единицу может изменяться от 28 до 14.7 \AA^2 . Значительные различия существуют и в давлениях разрушения монослоев: 20.0, 41.0 и $21.5 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ для соединений **16**, **17** и **18** соответственно. Неожиданным является большое различие в значениях поверхностного давления разрушения (π_c) для политиофенов **16** и **17**, боковые цепи которых отличаются только на одну группу CH_2 . Этот результат авторы статьи³¹ объяснили более высокой полярностью политиофена с группой ОМе. Однако, исходя только из этой посылки, можно было бы ожидать, что более полярный полимер **18** будет формировать более стабильный монослой. На самом деле имеет место обратная картина (см. рис. 7). Остается непонятной и позиция авторов по вопросу об ориентации молекул политиофена **17** в монослой.^{31, 32} Они считают, что основная цепь располагается параллельно поверхности воды, боковая цепь почти перпендикулярна этой поверхности, а атом кислорода (на свободном конце этой цепи) контактирует с водой. Очевидно, что две последние ориентации не могут быть реализованы одновременно.

В случае полимера **17** был осуществлен как Y-перенос на гидрофобную подложку, так и Z-перенос на гидрофильную поверхность. Причем в первом случае степень переноса была $0.9\uparrow$ и $0.8\downarrow$ (стрелка указывает направление движения подложки: \uparrow — вверх из субфазы и \downarrow — вниз в субфазу) для первых 8–10 циклов, а во втором — $1\uparrow$ и $0.2\text{--}0.5\downarrow$ для первых 12–14 циклов. Для большего числа циклов степень переноса снижалась. Десятислойную ПЛБ политиофена **17** анализировали методом оптической спектроскопии вместе с пленкой, отлитой на твердой подложке из раствора. Разли-

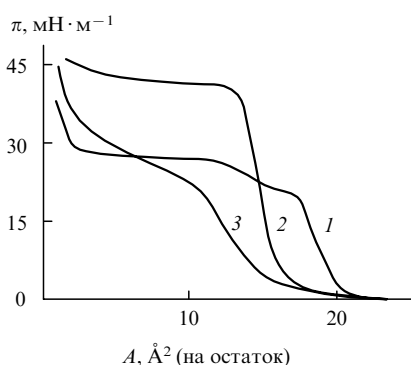


Рис. 7. Изотермы сжатия монослоев политиофенов **16** (1), **17** (2) и **18** (3).³¹

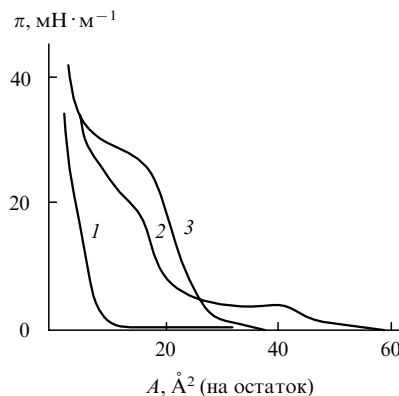


Рис. 8. Изотермы сжатия монослоев политиофенов **11** (1), **20** (2) и **19** (3).²⁴

чие в положении максимумов поглощения для ПЛБ ($\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ нм}$) и пленки из раствора ($\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ нм}$) объясняется большей длиной сопряжения в случае ПЛБ. Методом ИК-спектроскопии продемонстрирована более высокая планарность основной цепи политиофена в ПЛБ. Аналогичные данные получены также для полимера **16**.³³ Эти результаты отличаются от данных Каллендера с соавт.,²⁸ которые, также используя метод оптической спектроскопии, не обнаружили различий в спектрах ПЛБ и раствора политиофена **15**. Несогласие результатов двух групп исследователей авторы статьи³¹ связали с отсутствием спейсера в боковой группе полимера **15** между тиофеновым кольцом и атомом кислорода. Упорядоченная структура политиофена **17** в ПЛБ подтверждена методами поляризационной оптической спектроскопии и электронной микроскопии.³² Авторы этой работы получили также чередующиеся ПЛБ из монослоев **17** и кадмиевой соли диацетиленовой кислоты. Полимеризацию соли осуществляли после перенесения мономера на твердую подложку. Показано, что полимеризация не приводит к деструкции политиофена и в спектре гетеропленки Ленгмюра–Блоджетт не наблюдается сдвига экситонной полосы полидиацетилена, что указывает на отсутствие взаимодействий между экситоном полидиацетилена и макромолекулами политиофена.

Таким образом, введение простых эфирных групп в боковую цепь политиофена улучшает стабильность монослоев по сравнению с поли(3-алкилтиофенами). Однако вопросы ориентации мономерных остатков как в монослоях, так и в ПЛБ требуют более тщательного анализа.

Увеличение полярности мономерных звеньев политиофена путем введения в положение 3 сложноэфирной группировки улучшает растекание полимера по сравнению с растеканием как полиалкилтиофена, так и политиофена, содержащего простые эфирные группы в боковой цепи.²⁴ На рис. 8 приведены зависимости поверхностного давления от площади монослоев поли(3-пропаноатэтилтиофена) (**19**), поли(3-деcanoатэтилтиофена) (**20**) и, для сравнения, монослоя поли(3-октилтиофена) (**11**). Короткая полярная боковая цепь **19** «укладывает» тиофеновое кольцо параллельно поверхности воды: предельная площадь на остаток в этой области составляет $\sim 28 \text{ \AA}^2$. Затем идет отрыв колец от поверхности и новый рост давления происходит в области плотнейшей упаковки ориентированных вертикально тиофеновых колец. Более сложный характер изотермы в случае монослоя политиофена **20** объясняется вкладом сравнительно длинной углеводородной цепи, которая для каждого мономерного остатка «уложена» полярной группой на поверхность воды. Первый перегиб на изотерме связан с отрывом этих цепей от поверхности субфазы. Несмотря на стабильность монослоев соединений **19** и **20**, авторам работы²⁴ не удалось перенести их на твердые подложки и

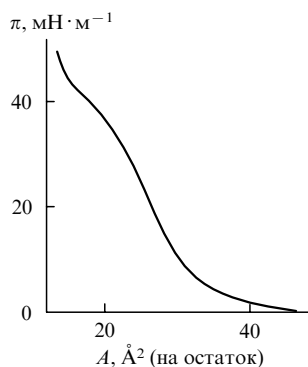
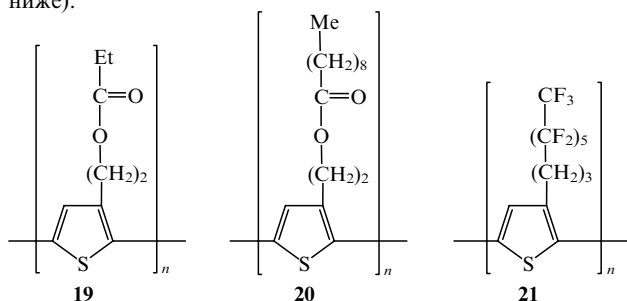


Рис. 9. Изотерма сжатия фторированного политиофена **21** при 9°C.³⁴

получить ПЛБ. Эта задача была решена для смешанных монослоев этих политиофенов с октадециламином (см. ниже).



Выше, взяв за основу полиалкилтиофены, мы рассматривали возможность увеличения полярности (гидрофильности) их боковых групп для повышения стабильности монослоев. Однако этого же результата можно добиться путем существенного повышения гидрофобности боковой цепи, как это сделали авторы работы³⁴ на примере поли(1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-тридекафторнонилтиофена) (**21**). Для получения монослоев на поверхности воды полимер **21** растворяли в октафтортолуоле. Изотерма сжатия политиофена **21** при 9°C, представленная на рис. 9, получена после проведения нескольких предварительных циклов «сжатие–расширение» в интервале поверхностного давления от 0 до 25 мН·м⁻¹. Экстраполяция кривой к $\pi = 0$ дает предельное значение площади на остаток 34 Å², что согласуется с величиной площади, занимаемой в монослое молекулой фторированной жирной кислоты. Для изучения термохромных свойств политиофена **21** получали его ПЛБ при $\pi = 10, 14$ и 18 мН·м⁻¹. К сожалению, в таких условиях качественные ПЛБ не формируются: степень переноса составила ~0.6† на силанизированное стекло. При движении подложки в субфазу перенос вовсе отсутствовал. На рис. 10 представлены температурные зависимости оптического поглощения в УФ- и видимой областях спектра для монослоя и пленки, полученной из раствора на вращающейся подложке. Авторы работы³⁴ справедливо считают, что сопоставление спектров двух образцов позволяет понять природу термохромизма соединения **21**. При нагревании образцов максимум полосы поглощения при 488 нм смещается к 396 нм. Считают,^{35,36} что этот оптический эффект определяется конформационным переходом основной цепи полимера. Отметим, что спектры для двух- (монослой) и трехмерного (пленка из раствора) состояний политиофена **21** практически совпадают: в обоих случаях имеет место переход от копланарной структуры при низкой температуре к непланарной при высокой температуре. Поскольку эффекты для двух- и трехмерной систем идентичны (рис. 10, *a* и *b*), то авторы приходят к заключению, что этот термоиндуцированный конформационный

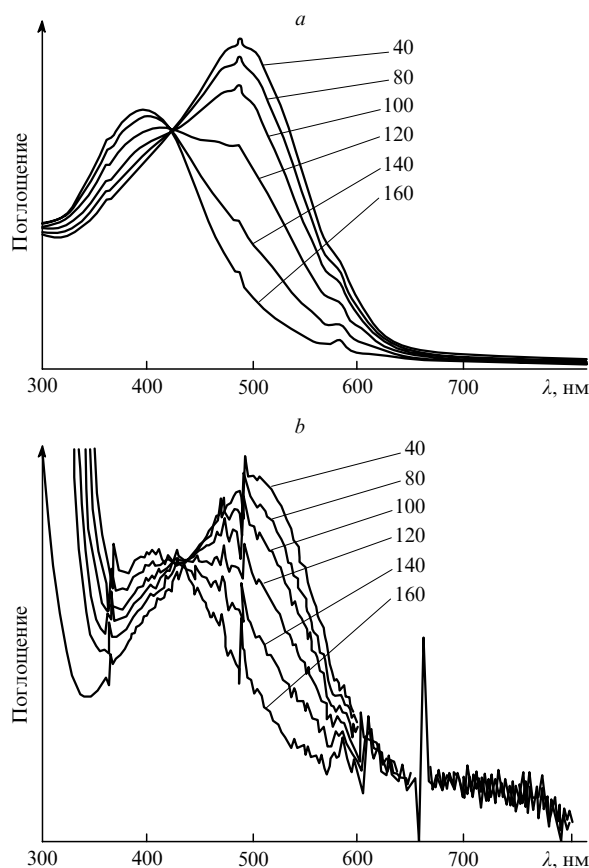
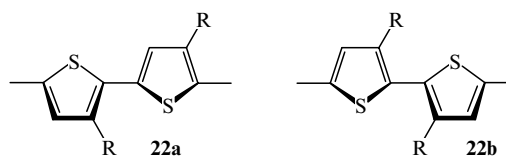


Рис. 10. Спектры поглощения монослоя (*a*) и покрытия, полученного из раствора (*b*), фторированного политиофена **21** при различных температурах.³⁴

Числа на кривых — значения температуры, °C.

переход определяется собственно политиофеновой цепью и не зависит от межцепных взаимодействий. В то же время следует иметь в виду, что указанный конформационный переход возможен только в том случае, если он не запрещен стерическими ограничениями, накладываемыми заместителями в положении 3. В случае политиофена с достаточно объемными боковыми цепями такой переход возможен только при наличии региорегулярных областей в полимере (диады «голова–хвост»), о которых в работе³⁴ не сообщается.

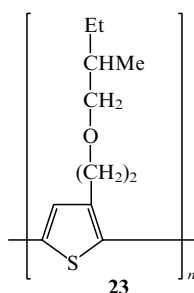
Проблема региорегулярности поли(3-*R*-тиофенов), в том числе и в вопросах формирования стабильных молекулярных ансамблей на жидких и твердых подложках, получила развитие лишь в последние годы, когда были синтезированы и начали исследоваться поли(3-*R*-тиофены) с региорегулярностью, достигающей 100%.^{37–44} Ниже приведены две конформации поли(3-алкилтиофена): копланарная («голова–хвост») (**22a**) и повернутая («голова–голова») (**22b**).



Как показано МакКаллохом с соавт.,^{41–43} повышение региорегулярности поли(3-алкилтиофена) приводит к существенному увеличению электропроводности пленок и к большому изменению физических характеристик полимеров по сравнению с характеристиками образцов, синтезированных в соответствии со стандартными процедурами химического или электрохимического окисления мономера.

Аналогичные выводы сделаны в работах^{39,40} при исследовании фотолуминесценции приготовленных из раствора пленок поли(3-гексилтиофена) различной региорегулярности. Очевидно, что применение такого эффективного способа организации, как метод Ленгмюра–Блоджетт, для получения ультратонких пленок структурно однородных поли(3-*R*-тиофенов) позволит повысить их однородность и улучшить параметры различных устройств, собираемых из этих пленок.

В работе⁴⁵ проведено сопоставление свойств монослоев региорегулярного поли(3-{2-[(*S*)-2-метилбутокси]этил}тиофена) (**23**), содержащего более 93% конформеров «голова–хвост» (**23a**, $M_w = 2.5 \cdot 10^4$), и политиофена, содержащего только 46% конформеров «голова–голова» (**23b**, $M_w = 2.05 \cdot 10^4$).



Монослой соединения **23a** образует конденсированную фазу с поверхностным давлением разрушения $\sim 18 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ (рис. 11). Предельная площадь на остаток составляет 17 \AA^2 , что соответствует близкому к перпендикулярному к поверхности расположению тиофеновых колец, головные группы которых ориентированы в сторону субфазы. Монослой соединения **23b** имеет большую предельную площадь на остаток (19 \AA^2), однако невысокое давление разрушения этого монослоя ($\sim 10 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$) свидетельствует о его низкой стабильности и беспорядочной ориентации молекул. Указанными характеристиками монослоев **23b** обусловлен тот факт, что они не формируют ПЛБ. Анализ поляризационных оптических спектров в области 400–650 нм для ПЛБ полимера **23a** показал, что его молекулы ориентированы параллельно плоскости подложки и ориентация цепей согласуется с направлением движения подложки при переносе монослоев. При сопоставлении этих спектров со спектрами, полученными для пленок, нанесенных из раствора, найдено, что в случае ПЛБ молекулы имеют более высокую степень ориентации и большие длины сопряжения. Это приводит к увеличению латеральной проводимости ПЛБ политиофена **23a**, допированных NOPF_6 или FeCl_3 , до $1\text{--}5 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что на $4\text{--}5$ порядков выше проводимости пленок политиофена **23b**,

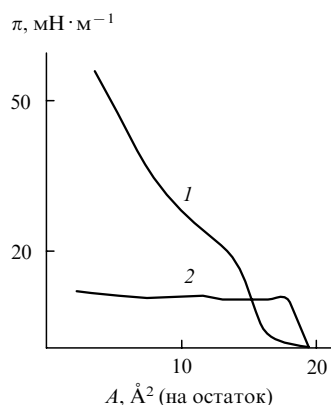


Рис. 11. Изотермы сжатия монослоев политиофенов **23a** (1) и **23b** (2) при 10°C .⁴⁵

полученных из раствора. Наряду с этим ПЛБ полимера **23a** обладают анизотропией латеральной проводимости и имеют высокую кубическую восприимчивость.⁴⁵

К сожалению, в рамках метода Ленгмюра–Блоджетт такие исследования пока еще немногочисленны и для индивидуальных политиофенов ограничиваются цитируемыми выше работами. Растворы, пленки, полученные из растворов, и твердые политиофены интенсивно изучают. Эти объекты не являются предметом настоящего обзора, посвященного монослоям и ПЛБ, однако на некоторых общих вопросах связи между структурой, составом и свойствами политиофенов в растворах и в блоке необходимо остановиться.

Известно,⁴⁶ что при электрохимическом синтезе поли(3-алкилтиофенов) образуются остатки с заместителями в положениях 2 и 4, а при химическом синтезе — в положениях 2 и 5. Причем оба метода дают нерегулярный полимер. Естественно, что эти «дефекты» влияют на планарность основной цепи полимера и затрудняют как внутрицепной, так и межцепной транспорт носителей заряда. В результате, как показано в работах^{47,48}, поли(3,4-диалкилтиофены) и поли(3,3'-дигексил-2,2'-дитиофены), содержащие в основном конформеры «голова–голова», имеют небольшую длину сопряжения и низкую проводимость. Имеются предпосылки к увеличению регулярности полимера при полимеризации длинноцепочечных 3-алкилтиофенов.^{49,50} Однако и в этом случае в полимере есть структурные дефекты⁴⁸ (связи $\text{C}(2) - \text{C}(4')$ и разветвления). Авторы работ^{51,52} считают, что используя 3,4-замещенные тиофены, можно получить регулярные полимеры, обладающие высокой проводимостью, если удастся устранить стерические препятствия. Для уточнения этого предположения был проведен⁵⁰ синтез поли(3-алкокситиофенов), поли(3-алкокси-4-метилтиофенов) и поли(3,4-диалкокситиофенов) путем химического окисления мономеров безводным FeCl_3 (см.^{48,53}). Установлено влияние положения, размера и природы заместителей на молекулярную массу, положение характеристических полос поглощения и проводимость полученных полимеров. Показано, что полоса поглощения 3,4-замещенных полиалкилтиофенов сильно ($\sim 200 \text{ нм}$) смещена в голубую область по сравнению с полосами других синтезированных политиофенов. Это указывает на непланарную конформацию цепей, появляющуюся вследствие интенсивных стерических взаимодействий между заместителями и основной цепью. В результате этого между сопряженными цепями соседних молекул остаются промежутки, снижающие вероятность переноса носителей заряда по прыжковому механизму.⁵² Замена в поли(3,4-диалкилтиофенах) алкильных групп на алкоксигруппы существенно увеличивает длину сопряжения и проводимость полимера, что объясняется меньшим ван-дер-ваальсовым радиусом атома кислорода (1.4 \AA) по сравнению с радиусом метиленовой группы (2.0 \AA). Этот вывод может иметь большое значение для получения монослоев Ленгмюра, так как введение полярной группы усиливает способность политиофенов растекаться по поверхности водной субфазы.

Исследования в области синтеза регулярных политиофенов с различным количественным и качественным составом заместителей и их использования для получения монослоев и ПЛБ уже ведутся. Например, опубликованы работы по синтезу и свойствам политиофенов, полибитиофенов и политертиофенов, содержащих такие заместители, как 3-циклогексил, 3-метил-4-циклогексил, 3-алкилфенил и др.^{54–57}

IV. Смешанные монослои и пленки Ленгмюра – Блоджетт олиго- и политиофенов

Анализ поведения монослоев и ПЛБ индивидуальных олиго- и политиофенов показал, что для формирования стабильных пленок на поверхности воды необходима корректировка гидрофильно-липофильного баланса тиофенов в сторону усиления гидрофильности головной группы. Кроме того,

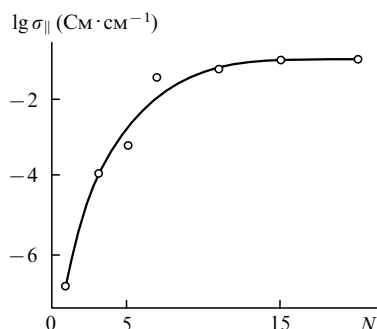


Рис. 12. Зависимость латеральной проводимости от числа слоев в ПЛБ, полученной из смеси олиготиофена **1** (S_5) (30 мол.%) и стеариновой кислоты.²⁹

для ослабления межцепных взаимодействий, ответственных за агрегацию макромолекул на поверхности воды и неполное растекание вещества в монослой, в каждое тиофеновое кольцо основной цепи (главным образом в третье положение) вводится боковая, как правило алкоксильная, группа. Более простой способ получения стабильных монослоев, содержащих политиофены, состоит в формировании смешанных монослоев с дифильным соединением, образующим устойчивые монослои с высоким давлением разрушения. Вопрос о роли внутри- и межцепного переноса заряда решается с использованием смешанных монослоев сопряженных полимеров с инертными в отношении электропроводности соединениями (жирные кислоты, спирты, полимеры). Очевидно, что в случае смешанных пленок введение инертного компонента не должно препятствовать межцепному переносу заряда.

Пятичленный олигомер тиофена **1** ($n = 3$, S_5) смешивали со стеариновой²⁹ или эйкозановой⁵⁸ кислотами и наносили на поверхность водных растворов, содержащих $CdCl_2$. С помощью изотерм сжатия, полученных для монослоев смесей с различным соотношением компонентов, определена площадь на молекулу олиготиофена S_5 , составившая 26 \AA^2 для смеси S_5 со стеариновой кислотой²⁹ и 19 \AA^2 для смеси S_5 с эйкозановой кислотой.⁵⁸ Такое большое различие в величинах авторы исследования²⁹ объяснили более высоким значением pH в их работе и большим соответствием длин молекул S_5 и стеарата кадмия (25.8 \AA), чем S_5 и эйкозаната кадмия (28 \AA). Согласно расчетам²⁹ площадь молекулы S_5 , расположенной перпендикулярно поверхности пленки и имеющей двугранный угол 90° , составляет 28 \AA^2 . Поэтому площадь на молекулу S_5 26 \AA^2 должна соответствовать вертикальной ориентации олиготиофена с двугранным углом в пределах $20-50^\circ$.

На рис. 12 представлена зависимость удельной электропроводности допированной иодом ПЛБ, полученной из смеси S_5 и стеариновой кислоты (содержание S_5 30 мол.%), от числа слоев (N) в пленке Y-типа.²⁹ Видно, что до $N \leq 7$ проводимость быстро растет и выходит на стационарное значение $0.1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $N > 15$. Зависимости латеральной проводимости от объемной доли S_5 в смеси для 1-, 3- и 11-слойных допированных иодом ПЛБ приведены на рис. 13. На кривых выделяются два участка. Для 11-слойной ПЛБ проводимость достигает плато при $[S_5] \geq 0.35$ мол. доли. Предельное значение проводимости ($0.2 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) соответствует $\sigma_{||}$ для допированного иодом блочного политиофена ($0.01-0.1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$)⁵⁹ и превышает значение $\sigma_{||}$ для напыленной допированной иодом пленки S_5 . Латеральная проводимость недопированной ПЛБ не превышает $10^{-9} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а поперечная проводимость σ_{\perp} ниже $10^{-12} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Для достижения максимальной проводимости допирование необходимо проводить в течение двух суток. Процесс допирования является частично обратимым: для 21-слойной ПЛБ,

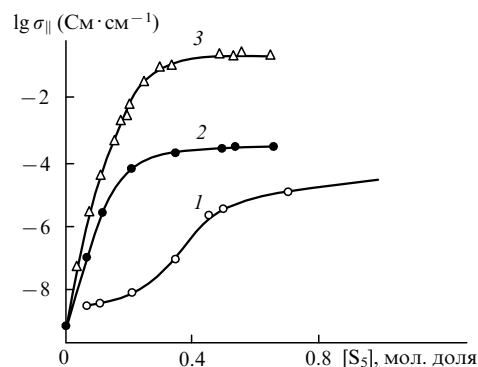


Рис. 13. Зависимости латеральной проводимости ПЛБ из смешанных монослоев олиготиофена **1** (S_5) и стеариновой кислоты от мольной доли S_5 для ПЛБ, состоящей из 1 (1), 3 (2) и 11 (3) слоев.²⁹

полученной из смеси S_5 и стеариновой кислоты (1 : 1) после удаления иода $\sigma_{||}$ и σ_{\perp} соответственно имели значения $3.0 \cdot 10^{-3}$ и $1.5 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Поскольку по данным авторов работы²⁹, ни длина цепи олиготиофена, ни упорядоченность в пленке практически не влияют на электропроводность допированного иодом олигомера, то был сделан вывод, что для полимеров и для ансамблей из олигомеров проводимость определяется межмолекулярным переносом носителей заряда.

Работ, посвященных исследованиям смешанных монослоев и ПЛБ, содержащих политиофены, значительно больше, чем работ, посвященных изучению монослоев олиготиофенов и пленок индивидуальных соединений. По мнению авторов статьи⁶⁰, чистые поли(3-алкилтиофены) непригодны для получения организованных ансамблей, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, они не образуют истинных монослоев, а при растекании по поверхности воды формируют островки, которые видны невооруженным глазом. Причем такое положение сохраняется для поли(3-алкилтиофенов), содержащих в боковой цепи до 18 атомов углерода. Во-вторых, перенос монослоев на твердые подложки может быть осуществлен только горизонтальным методом. Полученные таким образом пленки имеют невысокую степень организации. Как и в случае олиготиофенов, для устранения этих недостатков наиболее широко используют жирные кислоты, такие как стеариновая и эйкозановая.⁶¹⁻⁶⁵

На рис. 14 представлены зависимости $\pi-A$ для смешанных монослоев различного состава, полученных из смеси поли(3-гексилтиофена) и стеариновой кислоты.⁶⁰ Видно, что смесь, содержащая до 80 мол.% (на повторяющееся тиофеновое звено) полимера, образует стабильный конденсированный монослой. Фазовый переход в этом монослое наблюдается при высоких значениях поверхностного давления ($25 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$). Для всех соотношений компонентов π увеличивается при уменьшении площади до тех пор, пока не достигнет области перехода, в которой поверхностное давление сохраняет постоянное значение. Новый резкий рост π начинается при площадях монослоя, близких к значению A для монослоя чистой стеариновой кислоты. Очевидно, что плато соответствует вытеснению молекул полимера с поверхности жидкости и образованию бислоистой пленки. Такая картина наблюдается для всех алкилзамещенных политиофенов за исключением поли(3-октадецилтиофена), сильные взаимодействия алкильных цепей которого с цепями такой же длины стеариновой кислоты препятствуют вытеснению полимера с поверхности раздела.

Рассмотрим свойства ПЛБ, полученных из этих смесей. Толщины ПЛБ после одного прохода подложки через смешанный монослой политиофен-кислота (2 : 1) для давлений переноса до ($20 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$) и после ($28 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$) фазового перехода (плато) были соответственно 32 и 44 \AA (см.

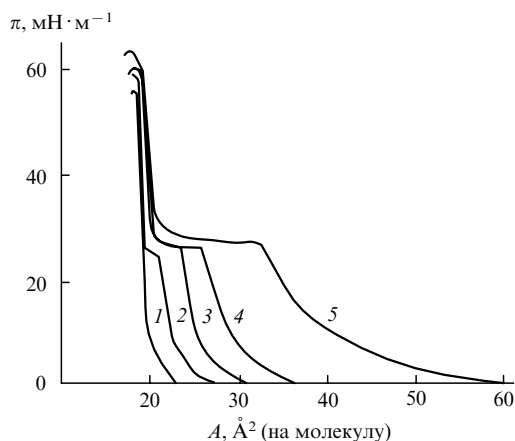


Рис. 14. Зависимости $\pi - A$ для смешанных монослоев поли(3-гексилтиофена) и стеариновой кислоты для мольных соотношений компонентов: 0 : 1 (1); 1 : 2 (2); 1 : 1 (3); 2 : 1 (4) и 5 : 1 (5).⁶⁰

рис. 14). Согласно данным, полученным методом оптической спектроскопии, бислойная структура, сформированная на поверхности воды при высоких π , переносится на твердую подложку. Однако более точные данные метода рентгеновской дифракции показали, что толщина бислоя в ПЛБ соответствует размеру двух молекул стеариновой кислоты и не зависит от давления переноса. О формировании качественных ПЛБ из смеси поли(3-гексилтиофена) и стеариновой кислоты свидетельствовали линейные зависимости интенсивности поглощения в максимуме характеристической полосы поглощения политиофена от числа слоев для различных соотношений компонентов и поверхностных давлений переноса, и также линейная связь между обратной емкостью ПЛБ и числом слоев. Слойная структура ПЛБ была подтверждена методом рентгеновской дифракции (рис. 15). На дифрактограмме фиксируются четкие брэгговские рефлексы, дающие межслойное расстояние (50 Å), соответствующее бислою стеариновой кислоты. Данные тонкого структурного анализа вблизи края рентгеновского поглощения показали высокую степень организации углеводородных цепей стеариновой кислоты в бислоях и беспорядочную ориентацию цепей поли(3-гексилтиофена). На основании эксперимен-

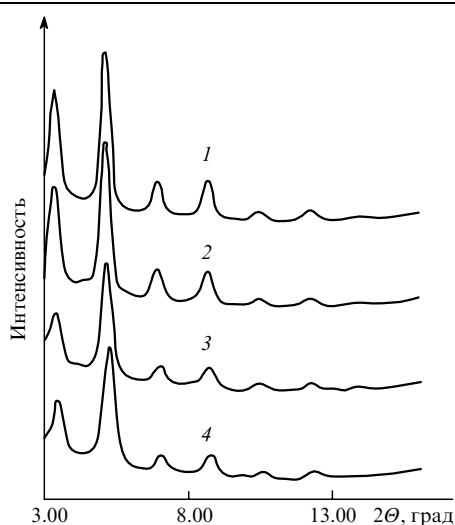


Рис. 15. Рентгенограммы ПЛБ из смешанных монослоев поли(3-гексилтиофена) и стеариновой кислоты для мольных соотношений компонентов: 1 : 2 (1); 1 : 1 (2); 2 : 1 (3) и 5 : 1 (4).⁶⁰

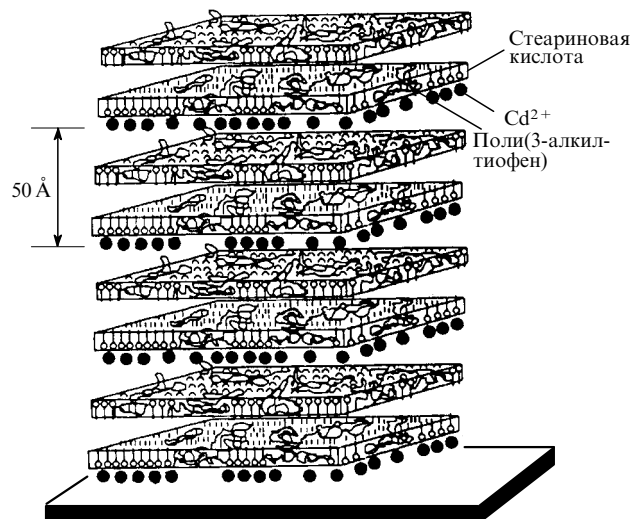


Рис. 16. Модель структуры ПЛБ, полученной из смеси поли(3-гексилтиофена) и стеариновой кислоты.⁶⁰

тальных результатов построена модель структуры смешанной ПЛБ (рис. 16).

В работе⁶⁵ изучено влияние содержания поли(3-октилтиофена) в смеси с эйкозановой кислотой на свойства монослоев и ПЛБ. Авторы не обнаружили плато на изотермах сжатия монослоев (исключение составила смесь с содержанием полимера 60%). Как и в других исследованиях, увеличение доли полимера в смеси приводит к росту предельной площади монослоя. Высокая стабильность смешанных монослоев (в отличие от монослоев из чистого поли(3-октилтиофена)) и высокое поверхностное давление разрушения ($> 50 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$) позволили сформировать ПЛБ из 45 слоев при степени переноса, близкой к 1. Несмотря на нестабильность монослоев из чистого поли(3-октилтиофена), авторам удалось получить ПЛБ и методом эллипсометрии определить их толщину. Толщина одного слоя в ПЛБ составила 40 Å, что на 3 Å больше определенной тем же методом толщины одного монослоя ПЛБ, полученной из смеси эйкозановой кислоты и поли(3-октилтиофена). Авторы не комментируют эти данные, однако легко понять, чем обусловлена большая толщина ПЛБ чистого политиофена, если перенос его «монослоев» проводили при значениях площадей на остаток, лишь немного превышающих 5 Å^2 . Следует отметить, что указанная выше толщина одного слоя ПЛБ чистого поли(3-октилтиофена) и его смеси с эйкозановой кислотой существенно больше толщины плотноупакованного монослоя эйкозановой кислоты. Кроме того, методом эллипсометрии, в отличие от рентгеновской дифракции, не определяют период повторяемости и, следовательно, не получают информации о слоевой структуре пленки. Такого рода данные содержатся в работах^{60, 66}. Авторы статьи⁶⁰ для смешанной ПЛБ стеариновой кислоты с поли(3-гексилтиофеном), взятых в отношениях от 2 : 1 до 1 : 5, нашли, что период повторяемости соответствовал толщине бислоя стеариновой кислоты. В работе⁶⁶ для ПЛБ, полученных из бинарных смесей (1 : 10 и 1 : 3) поли(3-гептилтиофена), поли(3-децилтиофена) или поли(3-ундецилтиофена) и эйкозаната кадмия, также найдено, что период повторяемости всех трех систем соответствует толщине бислоя эйкозаната кадмия (55.2 Å). Для достаточно высокого содержания поли(3-децилтиофена) в смеси с эйкозанатом кадмия (3 : 1) наблюдали два рефлекса, соответствующие межслойным расстояниям ~ 70 и $\sim 50 \text{ Å}$. Этот результат, а также уширение дифракционных полос указывали на снижение порядка в системе. Несмотря на высокое содержание бегеновой кислоты (5 мас. частей) в

смешанном монослое с поли(3-гексадецилтиофеном) (1 мас. часть) и его высокую стабильность ($\pi_c = 60 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ и $A_0 = 13.7 \text{ Å}^2$ на остаток), авторам исследования⁶⁷ удалось получить ПЛБ только Z-типа (20 слоев). При исследовании этих пленок методами ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения и отражения при скользких углах падения было установлено, что ПЛБ, полученная из смеси, имеет менее организованную структуру, чем ПЛБ индивидуальной бегеновой кислоты.

Смешанные монослои поли(3-октилтиофена) и непредельной олеиновой кислоты, имеющей ту же длину углеводородной цепи, что и стеариновая кислота, изучены в работе⁶⁸. Показано, что с ростом содержания политиофена в смеси от 10 до 90% средняя молекулярная площадь монослоя при его разрушении снижается с 42 до 5 Å^2 . Напомним, что в случае предельных кислот площадь монослоев с ростом доли полимера, как правило, возрастает.^{60, 69} При выдержке раствора, из которого формировали смешанные монослои олеиновой кислоты и поли(3-октилтиофена), на дневном свете зависимость площади монослоя от содержания полимера смещалась в сторону больших площадей. Плечо при 590 нм, обнаруженное⁶⁸ в спектрах поглощения ПЛБ из смешанных монослоев, объясняется образованием комплекса с переносом заряда между олеиновой кислотой и тиофеновыми кольцами.

В работе⁷⁰ для смешанных монослоев поли(3-бутилтиофена) и стеариновой кислоты, так же как и в исследовании⁶⁵ для системы поли(3-октилтиофен)–эйкозановая кислота, на изотермах сжатия не обнаружено плато для полимеров, молекулярные массы которых различались на порядок ($2.5 \cdot 10^5$ и $1.5 \cdot 10^4$). Для этих систем, как и для подавляющего большинства других смесей жирных кислот с политиофенами, площадь на мономерное звено в монослое увеличивается с ростом содержания полимера в смеси.⁶⁵ Основные различия в форме изотерм сжатия для образцов политиофена с разной молекулярной массой наблюдаются в области разрушения смешанных монослоев, т.е. при переходе от двумерного к трехмерному состоянию материала. Поверхностный потенциал монослоев «не чувствителен» к этим различиям, а также к очевидным различиям агрегационных состояний монослоев полимеров с существенно различающимися молекулярными массами. В обоих случаях (как и для большинства монослоев низко- и высокомолекулярных соединений) поверхностный потенциал начинает резко возрастать при площадях монослоя, значительно превышающих те, при которых начинается рост поверхностного давления. В работе⁷⁰ подробно изучен процесс переноса смешанных монослоев на поверхность стекла вертикальным способом и найдено, что степень переноса близка к единице, а формируемые ПЛБ Y-типа имеют однородную структуру.

Выше отмечалось, что важную информацию о свойствах сопряженной системы дают спектры поглощения ПЛБ и их сопоставление со спектрами, полученными для полимеров в растворах. В работе⁶⁰ описаны качественные ПЛБ Y-типа с различным соотношением стеариновой кислоты и поли(3-гексилтиофена). В работах^{31–33} обнаружены различия в спектрах поглощения ПЛБ индивидуальных политиофенов **16** и **17** и их пленок, полученных из раствора, однако авторы исследований^{60, 69, 70} не нашли каких-либо различий в аналогичных спектрах ПЛБ, полученных из смеси со стеариновой кислотой, и пленки, полученной из раствора чистого поли(3-гексилтиофена).

Положение максимума $\pi-\pi^*$ -перехода в спектрах поглощения ПЛБ из смешанных монослоев поли(3-алкилтиофенов) и эйкозаната кадмия зависит от длины алкильной цепи полимера.⁶⁶ Например, для ПЛБ поли(3-децилтиофена) и поли(3-ундецилтиофена) максимум поглощения для смеси полимер:соль = 1:3 проявлялся соответственно при 520 и 515 нм, а в случае пленки, полученной из раствора, максимумы поглощения приходились на длины волн 477 и 500 нм.

Для поли(3-гептилтиофена) различий в спектрах поглощения смешанной ПЛБ и пленки, сформированной из раствора, не обнаружено. Эти данные, по мнению авторов статьи⁶⁶, согласуются с результатами работ^{60, 71}. Поэтому было сделано заключение, что длина сопряжения поли(3-децилтиофена) и поли(3-ундецилтиофена) больше в ПЛБ, чем в пленке, сформированной из раствора. Этот эффект объяснен взаимодействиями между углеводородными цепями кислоты и поли(3-алкилтиофенов). Для поли(3-гептилтиофена) увеличения длины сопряжения в ПЛБ не наблюдали.

В спектрах поглощения ПЛБ, содержащих поли(3-октилтиофен) и эйкозановую кислоту, отмечен сдвиг максимума полосы поглощения в красную область спектра на 60 нм по сравнению с положением максимума полосы поглощения раствора полимера в хлороформе.⁶⁵ Так же, как и в работе³⁶, этот эффект объяснили конформационной перестройкой цепи в ПЛБ. При старении пленки эта полоса поглощения смещалась в коротковолновую область. Допирование ПЛБ проводили в парах SbCl_5 или иода. При этом цвет ПЛБ менялся от красного до голубого, а проводимость возрастала с $2 \cdot 10^{-9}$ до $2 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ для иода и до $1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ для SbCl_5 .⁶⁵

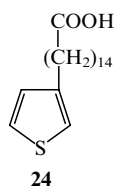
Проводимость 34-слойной ПЛБ, допированной нитрозилгексафторфосфатом, зависит от соотношения компонентов.⁶⁰ С ростом содержания поли(3-гексилтиофена) в смеси со стеариновой кислотой от 1:2 до 5:1 удельная электропроводность повышается от 0.02 до $2.0 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Аналогичные результаты получены⁷² для ПЛБ из бинарных смешанных монослоев (2:1) стеариновой кислоты с поли(3-бутилтиофеном), поли(3-октилтиофеном) или поли(3-октадецилтиофеном), причем максимальное значение электропроводности составило $5.0 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Допирование также приводит к большим изменениям в спектрах поглощения смешанных ПЛБ. Интенсивность сильной полосы поглощения, отвечающей $\pi-\pi^*$ -переходу сопряженной основной цепи ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ нм}$), значительно снижается и появляются две новые полосы при 800 и 2200 нм, которые соответствуют переходам между валентной зоной и новыми биполярными заряженными состояниями, возникающими в результате допирования.⁷³

Для увеличения проводимости смешанных ПЛБ из поли(3-октилтиофена) со стеариновой кислотой (1.4:1) предприняты попытки ввести в эти пленки ионы.⁶⁹ Однако уже при низких содержаниях, например, N^+ ($5 \cdot 10^{14}$ ионов на 1 см^2) слоевая структура ПЛБ нарушалась, по-видимому, вследствие деструкции стеариновой кислоты. При увеличении содержания N^+ на 2 порядка проводимость достигала всего $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и была связана с образованием проводящей формы углерода. При этом не только полностью исчезла слоевая структура пленки, но и разрушалась сопряженная структура полимера (данные оптической спектроскопии).

Смешанные монослои и ПЛБ поли(3-гексилтиофена) или поли(3-додецилтиофена) с полиизобутилметакрилатом изучены в работе⁷¹. В этой работе с учетом отклонения зависимости предельная площадь монослоя–состав от линейной сделано заключение о совместимости полиалкилтиофенов и полиизобутилметакрилата. При сопоставлении оптических спектров смешанных ПЛБ и пленок с тем же соотношением компонентов, отлитых из раствора, найдено, что для ПЛБ, содержащих поли(3-додецилтиофен), эффективность сопряжения выше, чем для пленок, отлитых из раствора, а для пленок, содержащих поли(3-гексилтиофен), она ниже. Для этих двух типов пленок отличаются и состояния агрегации макромолекул. Допированные серной кислотой смешанные ПЛБ имели проводимость от 0.05 до $0.1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; при допировании цвет ПЛБ изменялся от красного до голубого.

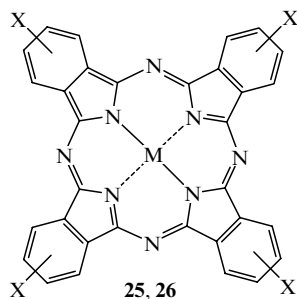
В организованных планарных системах возможна полимеризация тиофенов, приводящая к формированию анизотропных макромолекул.⁷⁴ Поэтому в работе⁷⁵ изучены

свойства индивидуального тиюфена **24** и его смесей с виологеном.



Методами рентгеноэлектронной спектроскопии с угловым разрешением показано,^{76–78} что для ПЛБ соединения **24** реализуется слоевая структура (бислои Y-типа) с расстоянием между тиюфеновыми субслоями 4.6 нм. В смешанных монослоях и ПЛБ, содержащих тиюфен **24**, фазового разделения не происходит благодаря взаимодействиям положительных зарядов виологена и депротонированных карбоксильных групп тиюфена, которые образуют донорно-акцепторные диады.

Помимо смешанных монослоев и ПЛБ политиюфенов с изолирующими молекулами (в основном жирных кислот) значительный интерес представляют тонкие планарные системы из смесей проводящего политиюфена с проводящим соединением, обладающим поверхностной активностью в водной среде. В работе⁷⁹ использовали смешанные монослои из поли(3-гексилтиюфена) и тетра-*трет*-бутилфталацианинов никеля (**25**) и железа (**26**).



M = Ni (**25**), Fe (**26**); X = Bu^t.

Наряду с уникальными электрическими свойствами важным достоинством фталацианинов является, по мнению авторов работ^{80,81}, более высокая стабильность их монослоев по сравнению со стабильностью монослоев жирных кислот. Поведение монослоев чистых фталацианинов существенно различается: предельная площадь монослоя фталацианина **26** составляет 75, а фталацианина **25** — всего 34 Å² на 1 молекулу. В первом случае плоскости молекул ориентированы перпендикулярно поверхности воды, а во втором монослой состоит из агрегатов, толщина которых превышает размер одной молекулы. Введение политиюфена несильно расширяет монослой **25** и значительно увеличивает площадь монослоя **26**. Таким образом, в последнем случае совместимость компонентов монослоя была выше, чем в первом, и вытеснение молекул политиюфена происходило значительно труднее.

Для уточнения структурной организации смешанных монослоев и пленок на твердой подложке, а также характера взаимодействий между компонентами были сопоставлены оптические спектры двух смешанных ПЛБ со спектрами фталацианинов в растворе и спектрами смешанных ПЛБ фталацианинов со стеариновой кислотой. Найдено, что атомы серы тиюфена имеют тенденцию к координации с атомами железа фталацианина. Это ограничивает возможность формирования димеров и тримеров фталацианина и повышает уровень молекулярного смешения. Для смешанных ПЛБ соединения **25** с политиюфеном (так же как и со стеариновой кислотой) взаимодействия между молекулами не столь интенсивны и агрегация молекул **25** существенно

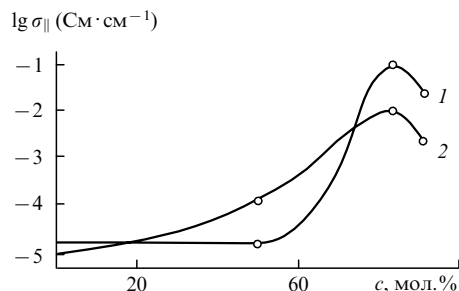


Рис. 17. Зависимости латеральной проводимости допированных SbCl₅ пленок Ленгмюра–Блоджетт из смешанных монослоев поли(3-гексилтиюфена) и фталацианинов железа (**1**) и никеля (**2**) от содержания полимера (*c*).⁷⁹

выше, чем в случае смешанных ПЛБ, содержащих **26**. Интересны результаты структурных исследований смешанных пленок, проведенные методами малоуглового рентгеновского рассеяния и оптической спектроскопии. В смешанных ПЛБ фталацианина **25** с политиюфеном, как и в ПЛБ индивидуальных соединений **25** и **26**, основная часть молекул фталацианинов образует одномерные линейные структуры, в которых плоскости колец ориентированы перпендикулярно поверхности подложки. В смешанных пленках фталацианина **26** и политиюфена молекулы фталацианина присутствуют главным образом в виде мономеров и имеют беспорядочную организацию из-за взаимодействий с тиюфеновыми звеньями. Сопряженные цепи полимера в обеих смешанных пленках ориентируются параллельно поверхности пленки, боковые цепи не имеют предпочтительной ориентации. Следует заметить, что авторы работы⁷⁹ отметили необратимость термохромных свойств только для смешанных ПЛБ поли(3-гексилтиюфена) с фталацианином **26**: при нагревании от 25 до 120°C цвет пленки менялся от темно-коричневого до зеленого. Соответственно менялся и спектр поглощения пленки. Отметим, что смешанные пленки с тем же соотношением компонентов, отлитые из раствора на твердой подложке, термохромных свойств не проявляли. Допирование смешанных ПЛБ проводили в парах иода и SbCl₅.⁷⁹ При этом удельная электропроводность возрастала по сравнению с удельной электропроводностью ПЛБ чистых фталацианинов (10⁻⁵–10⁻⁶ См·см⁻¹) на несколько порядков и достигала 10⁻¹–10⁻² См·см⁻¹. В отличие от ПЛБ, допированных иодом, пленки, допированные SbCl₅, были стабильны в вакууме и в атмосфере азота. По данным оптической спектроскопии допируются оба компонента смешанной пленки. На рис. 17 представлены зависимости латеральной проводимости смешанных ПЛБ от содержания в них политиюфеновой компоненты. Видно, что максимум проводимости достигается при 80 мол.% полимера в смеси, причем для системы с фталацианином **26** проводимость на порядок выше, чем для систем с фталацианином **25**. Этот эффект объясняют координацией между молекулами политиюфена и фталацианина железа.

Значительный интерес представляют чередующиеся гетеропленки Ленгмюра–Блоджетт из материалов с различной шириной зоны проводимости. Такие пленки являются удобными моделями квантовых ям в органических системах.^{82,83} Кроме того, эти чередующиеся системы можно использовать для изучения процесса переноса энергии в полимерных материалах. В работе³² с этой целью были выбраны чередующиеся смешанные ПЛБ из поли(3-децилметокситиюфена) **17** с кадмиевой солью диацетиленовой кислоты H(CH₂)₁₂C≡CC≡C(CH₂)₈COOH. После облучения ПЛБ, сформированной из смеси полимер:мономер, УФ-светом с длиной волны 254 нм получили пленку из чередующихся слоев двух сопряженных полимеров. На рис. 18 представлен

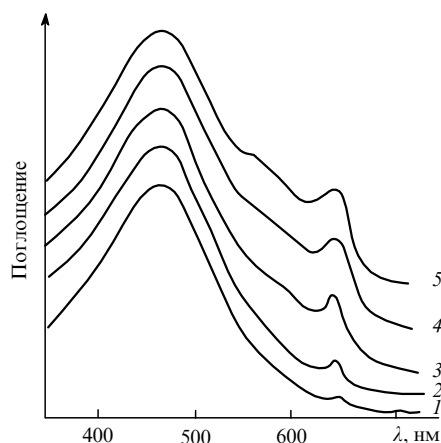


Рис. 18. Спектры поглощения чередующейся гетеропленки Ленгмюра–Блоджетт, полученной из смеси политиофена **17** и диацетиленовой кислоты, для различных времен облучения (длина волны света 254 нм).³²

Время, мин: 1 — 0.25; 2 — 2; 3 — 12; 4 — 24; 5 — 56.

спектр поглощения гетеропленки Ленгмюра–Блоджетт для различных времен облучения, определяющих степень фотополимеризации диацетиленовой кислоты. Полоса при 640 нм соответствует экситонному поглощению протяженной полидиацетиленовой цепи. Полоса при 540 нм, перекрывающаяся с соседними полосами, обусловлена поглощением полидиацетиленовых цепочек небольшой протяженности.⁸⁴ Отметим, что при облучении гетеропленки Ленгмюра–Блоджетт для полосы поглощения политиофена при 505 нм не наблюдается ни смещения максимума поглощения, ни уменьшения его интенсивности. В то же время при облучении исходной гетеропленки светом лазера вблизи поглощения политиофена (488 нм; свет с этой длиной волны не вызывает полимеризацию чистой диацетиленовой кислоты и ее соли) имеет место не только полимеризация диацетиленового дифила, но и сдвиг максимума полосы поглощения политиофена к большим энергиям, а также уменьшение ее интенсивности. Этот результат указывает на фотоокисление политиофеновой компоненты гетероструктуры и ее последующее сенсibiliзирующее воздействие на фотополимеризацию диацетилена. Идентичность спектров поглощения гомо- и гетеропленок Ленгмюра–Блоджетт, содержащих полидиацетилен, свидетельствует об однородном характере экситона в структурах обеих пленок, т.е. об отсутствии взаимодействий между экситоном полидиацетилена и макромолекулами политиофена.³²

Смешанные монослои из поли(3-гексилтиофена) и пентакоза-10,12-диеновой кислоты исследовали в работе⁸⁵. Для различных соотношений компонентов получены стабильные монослои, которые после перенесения на твердую подложку вертикальным методом полимеризовали под действием света. Установлено, что политиофен не влияет на полимеризацию диацетиленовой кислоты и ПЛБ имеет слоистую структуру с ориентированными молекулами обоих компонентов, причем значения площади на 1 молекулу в смешанном монослое и период повторяемости в ПЛБ свидетельствуют об образовании бислойных пленок.⁸⁵ В данном варианте ПЛБ бислой состоял из одинаковых смешанных монослоев, а не из чередующихся монослоев различных полимеров (как в предыдущем случае).

Подробное исследование влияния толщины, температуры и электрического поля на механизм проводимости в ПЛБ из смешанных (5:1) монослоев поли(3-гексилтиофена) и 3-октадеканоилпиррола проведено в работе⁶². Зависимость латеральной проводимости и подвижности зарядов под действием внешнего электрического поля для недопирован-

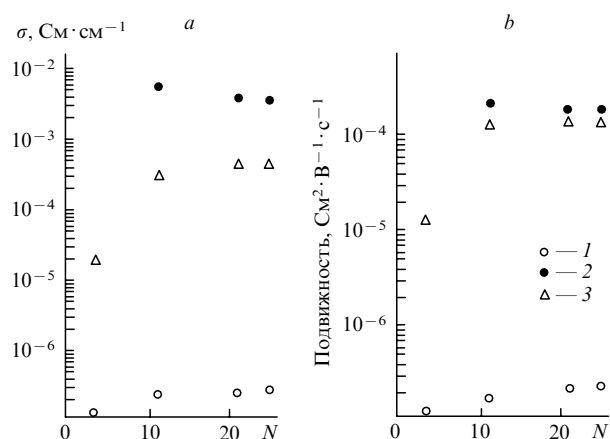


Рис. 19. Зависимости удельной электропроводности (a) и подвижности зарядов в электрическом поле (b) для ПЛБ из смешанных (5:1) монослоев поли(3-гексилтиофена) и 3-октадеканоилпиррола от числа слоев.⁶²

Пленка: 1 — недопированная, 2 — допированная NOPF₆, 3 — дедопированная.

ной, допированной NOPF₆ и дедопированной (образец, отреагировавший после допирования до некоторого, достаточно высокого значения проводимости) ПЛБ от числа слоев приведены на рис 19. Видно, что допирование увеличивает проводимость на 5 порядков, при этом подвижность возрастает на 4 порядка. С учетом этого в работе⁶² сделан вывод о решающей роли подвижности зарядов в проводимости ПЛБ. Толщина ПЛБ слабо сказывается на этих параметрах за исключением области между 3- и 11-слойной ПЛБ. Снижение проводимости при выдержке образцов на воздухе (получение дедопированной системы) связано с потерей активности анионов PF₆⁻ из-за их взаимодействия с влагой. Очевидно, что в наибольшей степени этот эффект сказывается на более тонкой пленке (см. рис. 19). В той же работе показано, что зависимость проводимости (и подвижности зарядов) от температуры для недопированной пленки имеет вид $\lg \sigma \sim T^{-1/4}$. Это означает, что основным механизмом проводимости является прыжковый.⁸⁶ Используя данный вывод, а также полученные зависимости проводимости от внешнего электрического поля, авторы с помощью уравнения Мотта⁸⁷ рассчитали средние значения длины и энергии прыжков, составившие соответственно 230 Å и 0.41 эВ.

В случае допированного и дедопированного образцов температурная зависимость проводимости имела вид $\lg \sigma \sim T^{-1/2}$ (рис. 20). Экстраполяцией прямой, полученной для допированной ПЛБ, к комнатной температуре найдено значение проводимости 0.1 См·см⁻¹. После дедопирования наклон кривой, а следовательно, и энергия активации меняются, но зависимости все еще остаются линейными. Аналогичные закономерности реализуются в случае металлических и металлокерамических систем, состоящих из зерен,^{88,89} поэтому в работе⁶² рассмотрели несколько возможных механизмов, описывающих проводимость в таких системах. В результате сопоставительного анализа авторы сделали вывод о том, что в допированной NOPF₆ пленке из поли(3-алкилтиофенов) реализуется туннельный механизм с переносом заряда (см.⁹⁰). На основании этих представлений установлено, что при дедопировании размер проводящих зерен (доменов) в ПЛБ увеличивается с 30 до 50 Å. При этом проводящие домены формируются основными сопряженными цепями полимера, разделенными боковыми алкильными группами. Интересные данные о смене механизма проводимости получены для образцов ПЛБ из 11 слоев, к которым прикладывалось внешнее электрическое поле напряженностью до 0.5 МВ·см⁻¹. В этом случае наблю-

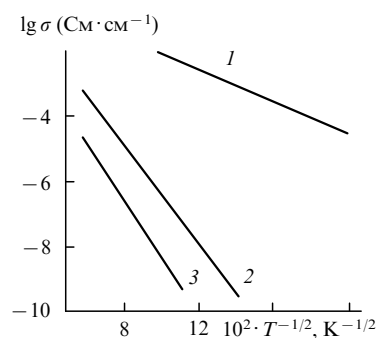


Рис. 20. Температурная зависимость удельной электропроводности 25-слойной ПЛБ из смешанных (5:1) монослоев поли(3-гексилтиофена) и 3-октадеcanoилпиррола. Пленка: 1 — допированная, 2 — умеренно допированная NOPF₆, 3 — ледопированная.

дался переход к механизму туннелирования по Фовлеру–Нордхейму.^{91,92}

Анализ свойств монослоев и ПЛБ индивидуальных региорегулярных политиофенов, синтезированных только в последние годы, показал преимущества этих структурно-однородных полимеров, собранных в организованные планарные ансамбли, перед системами, содержащими поли(3-Р-тиофены) с хаотической ориентацией заместителей.

Влияние структурной однородности полимерной цепи на свойства монослоев и ПЛБ проявляется и в случае смешанных монослоев.⁹³ Это видно при сопоставлении представленных на рис. 21 изотерм сжатия смешанных монослоев стеариновой кислоты с региорегулярным поли(3-гексилтиофеном), содержащим до 100% диад «голова–хвост», и изотерм сжатия для смеси стеариновой кислоты с поли(3-гексилтиофеном), имеющим хаотическое распределение заместителей по цепи (см. рис. 14). Оба монослоя состоят из двух фаз, однако большие площади и более плавные переходы между фазовыми состояниями в области 20–30 мН·м⁻¹ для первого монослоя (см. рис. 21) свидетельствуют о лучшей совместимости стеариновой кислоты и регулярного политиофена. Похожая тенденция обнаружена в работе⁹⁴ при изучении влияния длины цепи алкильного заместителя политиофена на поведение монослоев и ПЛБ, полученных из его смеси со стеариновой кислотой. Сглаживание изотерм сжатия в области фазового перехода, наблюдавшееся для смеси жирной кислоты с поли(3-гексилтиофеном), объяснено повышением совместимости в этой системе по сравнению с системой, в которой алкильные заместители в политиофене имеют меньшую длину цепи.

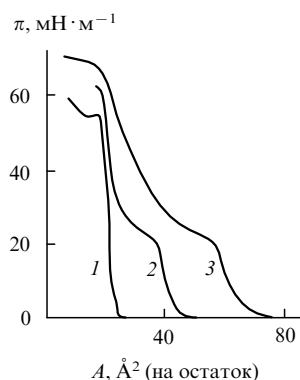


Рис. 21. Изотермы сжатия смешанных монослоев региорегулярного поли(3-гексилтиофена) и стеариновой кислоты с мольным отношением компонентов 0:1 (1), 2:1 (2), 5:1 (3).⁹³

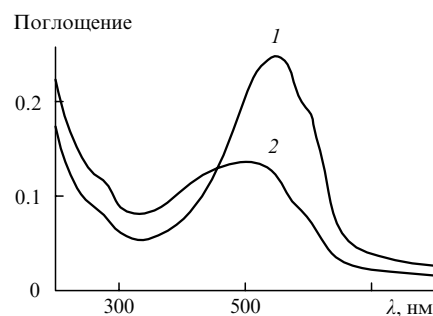


Рис. 22. Спектры поглощения 20-слойной ПЛБ из смешанных (2:1) монослоев региорегулярного (1) и нерегулярного (2) поли(3-гексилтиофена) и стеариновой кислоты.⁹³

Смешанные монослои стеариновой кислоты с региорегулярным поли(3-гексилтиофеном) переносили горизонтальным методом при поверхностном давлении 20 мН·м⁻¹ и получали ПЛБ Y-типа (20 слоев) на гидрофобизованной поверхности стеклянной пластинки.⁹³ Методом рентгеновской дифракции для ПЛБ, содержащей в монослоях две части политиофена и одну часть стеариновой кислоты, показано, что пленка имеет четкую слоевую структуру с расстоянием между слоями 17 Å. Это же значение периода повторяемости, ранее найденное для отлитых из раствора пленок поли(3-гексилтиофенов),^{42,95} соответствует расстоянию между уложенными параллельно поверхности подложки цепями полимера. Однако в работе⁹⁶ для ПЛБ из смешанных монослоев стеариновой кислоты (1 часть) и нерегулярного поли(3-гексилтиофена) (2 части) межслоевое расстояние, определенное методом рентгеновской дифракции, соответствовало бы слою стеарата кадмия — 50 Å. Рис. 16 иллюстрирует строение такой ПЛБ. Аналогичной схемы для ПЛБ из стеариновой кислоты и регулярного поли(3-гексилтиофена) в литературе не приводится, однако можно ожидать, что в этой системе молекулы стеариновой кислоты либо образуют наклоненную фазу, либо распределяются вдоль цепей политиофена.

В работе⁹³ сопоставлены спектры поглощения в УФ- и видимой области для смесей (2:1) региорегулярного и нерегулярного поли(3-гексилтиофена) и стеариновой кислоты. Согласно приведенным на рис. 22 спектрам, энергия π–π*-перехода у смеси с регулярным полимером ниже, чем у системы с нерегулярным политиофеном. Это означает, что молекулы первого политиофена в ПЛБ имеют более вытянутую структуру и обладают большей длиной сопряжения, чем молекулы второго политиофена. Латеральная проводимость ПЛБ из смешанных (5:1) монослоев региорегулярного поли(3-гексилтиофена) со стеариновой кислотой, допированных NOPF₆, составила 50–100 См·см⁻¹, что почти в 1000 раз больше, чем латеральная проводимость аналогичной системы, содержащей нерегулярный поли(3-гексилтиофен). Отметим, что проводимость ПЛБ, полученной из смеси региорегулярного поли(3-гексилтиофена) и стеариновой кислоты, в несколько десятков раз выше, чем проводимость ПЛБ, полученной из чистого региорегулярного соединения.⁴⁵

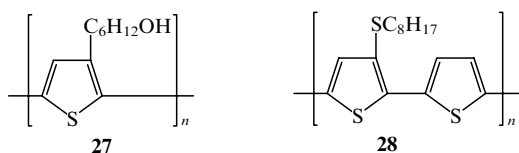
Таким образом, региорегулярность политиофена способствует повышению совместимости полимера со стеариновой кислотой, приводит к резкому повышению электропроводности ультратонких пленок из этих компонентов. Эти качества политиофена могут интенсифицировать работы по созданию молекулярных устройств. Кроме того, сопоставление систем, включающих политиофены с различным уровнем регулярности, позволяет провести более глубокие исследования взаимосвязи структуры и свойств проводящих полимеров.

V. Перспективы применения пленок Ленгмюра – Блоджетт поли tioфенов в молекулярных устройствах

Несмотря на содержащиеся в многочисленных публикациях указания на возможность использования ПЛБ поли tioфенов и их смесей с другими веществами для решения прикладных задач, имеются лишь единичные работы, описывающие молекулярные устройства на основе этих соединений.

Первое исследование, в котором использовали смешанные монослои олиго tioфена **1** (S_5) с эйкозановой кислотой в гетеропленке Ленгмюра – Блоджетт (чередующиеся смешанные монослои и монослои из чистой эйкозановой кислоты), было выполнено еще в 1974 г.⁵⁸ (см.[‡]). Авторы сконструировали ячейку для измерения фототока, в которой ПЛБ содержала смешанный монослой с олиго tioфеном S_5 , располагавшийся вблизи одного из электродов (алюминиевого или ртутного) либо на определенном расстоянии, задаваемом числом спейсерных монослоев чистой эйкозановой кислоты. Путем измерения зависимостей фототока от приложенного напряжения, температуры и расположения проводящих и изолирующих слоев определены фотофизические характеристики устройства и механизм генерации термо- и фототока. Авторы указали основные направления в конструировании фотоэлектрических устройств. Однако к настоящему времени в научной литературе отсутствуют сведения о создании таких устройств на основе ПЛБ поли tioфенов. Тем не менее проводятся работы по конструированию транзисторов типа металл – изолятор – полупроводник,⁹⁷ светоизлучающих устройств,^{39, 40, 55, 56, 98} пригодных для недорогих плоских цветных дисплеев и настраиваемых лазеров, из пленок олиго- или поли tioфенов, нанесенных из раствора или напыленных на электроды.

Авторы работы⁹⁹ использовали ПЛБ из смешанных монослоев поли[3-(6-гидроксигексил) tioфена] (**27**) или поли(3-октантио-2,2'-бит ioфена) (**28**) и октадеканол в качестве сенсора на ионы тяжелых металлов. Регистрирующим устройством служили пьезокварцевые микровесы. О высоком качестве получаемых ПЛБ (до 40 монослоев) свидетельствовали линейные зависимости изменения частоты кварцевого резонатора от числа слоев ПЛБ и равенство единице степени переноса монослоев.



На рис. 23 представлена зависимость адсорбции ионов металлов на 10-слойной ПЛБ из смешанных (3 : 1) монослоев поли tioфен **27** : октадеканол, нанесенных на кварцевый резонатор, от времени выдержки ПЛБ в растворах ионов с концентрацией 20 млн^{-1} при нейтральном pH и 25°C . Аналогичные данные получены для смешанных (1 : 3) ПЛБ поли tioфен **28** : октадеканол. Из рисунка видно, что ПЛБ чистого октадеканала в тех же условиях не адсорбирует ионы металлов. Движущей силой адсорбции является комплексообразование ионов металлов с атомами серы поли tioфена. Селективность в ряду ионов $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ согласуется с ионными потенциалами и размерами ионов в ряду Ирвинга – Вильямса. Более высокая адсорбция Ag^+ и Hg^{2+} по сравнению с другими ионами объясняется высоким сродством этих ионов к атому серы. Важным свойством сенсора является его обратимость: полная регенерация сенсора при выдержке резонатора с ПЛБ в 1 мМ растворе

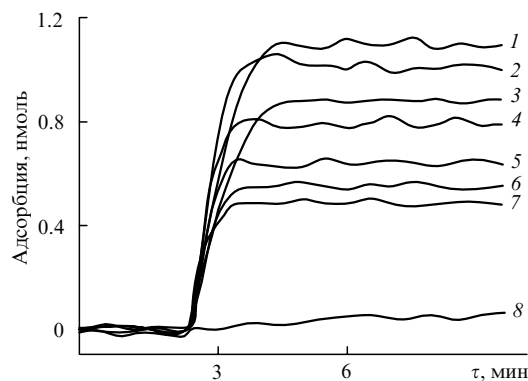


Рис. 23. Зависимость адсорбции ионов металлов на 10-слойной ПЛБ из смешанных (3 : 1) монослоев поли tioфен **27** : октадеканол от времени выдержки в растворах, содержащих ионы Ag^+ (1), Cu^{2+} (2), Hg^{2+} (3), Ni^{2+} (4), Co^{2+} (5), Zn^{2+} (6), Fe^{2+} (7). 8 — ПЛБ октадеканала, ион Cu^{2+} . Концентрация ионов — 20 млн^{-1} (см.⁹⁹).

этилендиаминтетрауксусной кислоты проходила за 5 мин. С ростом числа слоев в ПЛБ изменение частоты кварцевого резонатора (Δf) увеличивается по абсолютной величине (масса поглощенных ионов возрастает). Этот результат указывает на диффузию ионов в ПЛБ. Однако, например, 40-слойная ПЛБ была нестабильна и после 7–10 измерений отделялась от подложки, тогда как 20-слойная ПЛБ выдерживала 50 измерений.

Концентрационные зависимости Δf для ионов Ag^+ и Hg^{2+} представлены на рис. 24. Видно, что линейная зависимость сохраняется до концентраций 100 млн^{-1} . При более высоких концентрациях частота перестает изменяться из-за насыщения ПЛБ ионами.

На временной зависимости (рис. 25) виден нижний предел определения ионов Hg^{2+} для 20-слойной ПЛБ. В качестве критерия выбрана величина адсорбции, которая приводит к трехкратному превышению Δf над «шумом» (30 Гц). При каждом добавлении в раствор, в который погружен резонатор с ПЛБ, ионов Hg^{2+} с концентрацией 0.1 млн^{-1} , наблюдается резкое изменение частоты резонатора. Трех приведенным на рис. 25 изменениям частоты соответствовали изменения массы Hg^{2+} на 45, 38 и 36 нг. Авторы статьи⁹⁹ отмечают, что чувствительность сенсора можно повысить, по крайней мере в два раза. Селективность сенсора проверяли для концентрации ионов Hg^{2+} 5 млн^{-1} . Установлено, что такие катионы как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+}

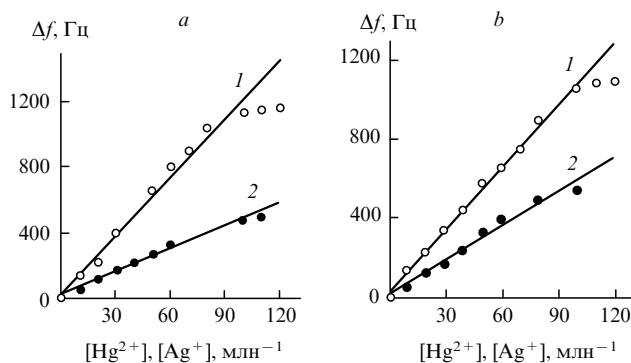


Рис. 24. Концентрационные зависимости изменения частоты кварцевого резонатора с 20-слойной смешанной ПЛБ после выдержки в растворе, содержащем Hg^{2+} (1) и Ag^+ (2). Пленка: а — поли tioфен **27** : октадеканол (3 : 1); б — поли tioфен **28** : октадеканол (1 : 3).⁹⁹

‡ Указанная работа первая в серии публикаций Х.Кюна и его коллег, положивших начало бурному росту исследований в области молекулярной архитектуры в сочетании с техникой Ленгмюра – Блоджетт.

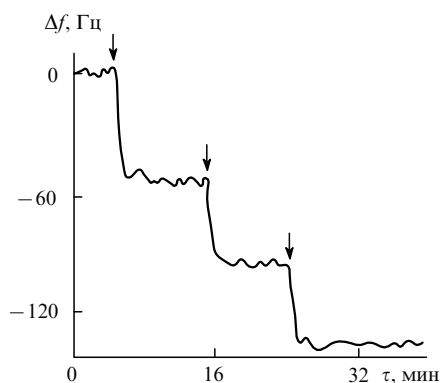


Рис. 25. Зависимость изменения частоты кварцевого резонатора с 20-слойной ПЛБ из смешанных (3:1) монослоев политиофена 27:октадеканол от времени выдержки в растворе, содержащем Hg^{2+} . Стрелками отмечены моменты введения ионов Hg^{2+} с концентрацией 0.1 млн^{-1} (см.⁹⁹).

(но не Ag^+ и Cu^{2+}) не препятствуют определению Hg^{2+} , если их концентрация в растворе в два раза превышает концентрацию ртути. Анионы CO_3^{2-} , ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и Cl^- при тех же концентрациях не оказывают влияния на определение Hg^{2+} , но анионы Br^- , I^- , CrO_4^{2-} и CNS^- образуют стабильные комплексы с ртутью. Таким образом, несмотря на высокие чувствительность и селективность по отношению к большому числу катионов и анионов, для ряда анионов проблема селективности остается нерешенной.

С целью получения сенсора на NO_2 в работе²⁴ изучены смешанные (1:1) бинарные монослои политиофенов 11, 19 и 20 и октадециламина. Изотермы сжатия для смесей имеют тот же характер, что и изотермы сжатия чистых соединений, но характеризуются меньшей сжимаемостью и существенно меньшей разностью площадей монослоев, причем зависимость $\pi-A$ для политиофена 11 смещена к большим площадям: предельная площадь монослоя на тиофеновый остаток увеличена с 9 до 20 \AA^2 . На рис. 26 представлены зависимости частоты кварцевого резонатора от времени выдержки 14-слойной ПЛБ из смешанных бинарных монослоев политиофенов 11, 19 и 20 и октадециламина в NO_2 (550 млн^{-1}). Различия в чувствительности пленок для трех политиофенов не могут быть обусловлены разной исходной массой нанесенного вещества, так как площади монослоев, соответствующие поверхностному давлению, при котором осуществляли их перенос ($30 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$), отличались незначительно. С учетом идентичности головных групп этих соединений, можно говорить о том, что обнаруженные различия в чувствительности обусловлены боковыми цепями. К сожалению,

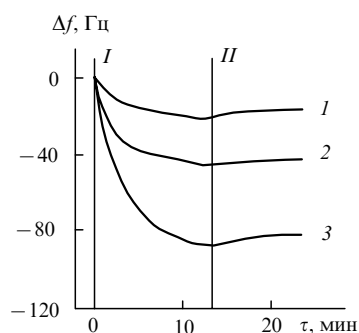


Рис. 26. Зависимость изменения частоты от времени выдержки 14-слойной ПЛБ из смешанных (1:1) монослоев политиофенов: октадециламина в NO_2 (550 млн^{-1}).²⁴ Политиофен: 1 — 20, 2 — 19, 3 — 11. Вертикальными линиями отмечены времена включения (I) и выключения (II) генератора NO_2 .

обратимость сенсора была невысока: после обработки пленок в вакууме при 40°C в течение часа частота изменялась не более чем на 10% (см. рис. 26).²⁴ Для определения NO_2 может быть использован принцип регистрации, описанный в работе¹⁰⁰ для сенсора на газы (NO_2 , H_2S , NH_3 и др.), в котором рабочим элементом является тонкая пленка (не ПЛБ) электрополимеризованного политиофена. Изменение электрического сопротивления такого сенсора при выдержке в NO_2 (акцептор электронов) происходит благодаря химическому допированию, тогда как в случае газов — доноров электронов (например, H_2S) — сопротивление меняется из-за снижения числа носителей зарядов в пленке политиофена.

VI. Заключение

Проведенный анализ свойств проводящих политиофенов в монослоях и ПЛБ показал, что эти объекты представляют значительный интерес для теоретических исследований и практического применения. Способность политиофенов растворяться в обычных растворителях и формировать сравнительно устойчивые монослои в однокомпонентных системах и определенно устойчивые слои в многокомпонентных системах (в смеси с инертными и активными дифильными соединениями), а также их стабильность по отношению к влаге и кислороду в исходном и допированном состояниях выгодно отличают эти полимеры от известных сопряженных полимеров (например, полидиацетилена, полипиррола и др.). Введение заместителей в положения 3 или 3 и 4 тиофенового мономера, управление длиной цепи и полярностью заместителей, регулярностью их расположения по цепи полимера позволяют контролировать структурные, физико-химические и электрофизические характеристики политиофенов в организованных планарных системах. Это прежде всего относится к управлению эффективной длиной сопряжения основной цепи политиофена, получению однородно ориентированных цепей, отстоящих на расстояниях, которые обеспечивают перенос заряда между соседними макромолекулами. В ряде случаев создание смешанных монослоев политиофенов с поверхностно-активными веществами (жирные кислоты, спирты, амины и др.) приводит к повышению стабильности монослоев, обеспечивает их перенос на твердые подложки и формирование многослойных ПЛБ высокого качества. При этом проводящие характеристики пленок политиофенов не снижаются относительно характеристик аналогичных систем, содержащих индивидуальные политиофены. Применение допантов позволяет получить значения удельной электропроводности замещенных политиофенов в интервале от 500 до $1000 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Важными для практического применения свойствами политиофенов являются также фото- и электрохромные свойства, способность к образованию комплексов с металлами и газами. Эти свойства позволяют использовать политиофены для создания тонкопленочных светоизлучающих устройств, сенсоров и т.п. Метод Ленгмюра – Блоджетт в этом отношении имеет большие перспективы, так как обеспечивает получение организованных ультратонких пленок с большими по сравнению с пленками, сформированными из растворов, длинами сопряжений и поэтому более высокими функциональными возможностями молекулярных устройств.

На базе проведенного анализа можно указать направления и приоритеты исследования этих систем. Во-первых, необходимо проведение работ по синтезу новых политиофенов, содержащих функциональные заместители, которые регулярно распределены по цепи и включены не в каждый тиофеновый остаток. Такими заместителями могут быть, например, азосоединения, способные к фотоизомеризации, приводящей к нарушению конформации макромолекулы, что, в свою очередь, должно вызывать переключение длины сопряжения и как следствие изменение проводимости и хроматических характеристик систем. Во-вторых, следует

провести более детальные исследования структуры монослоев на поверхности воды с использованием таких методов, как оптическая спектроскопия, микроскопия угла Брюстера, синхротронная рентгеновская рефлектометрия. В-третьих, детального изучения требует проблема устойчивости монослоев. Здесь весьма полезным было бы исследование релаксационных свойств двумерных систем. В-четвертых, необходимо проведение более интенсивных исследований структуры ПЛБ, состоящих как из индивидуальных, так и из смешанных монослоев. В последнем случае хотелось бы получить непротиворечивую модель распределения компонентов пленки в слоях. И, в-пятых, следует значительно большее внимание уделять разработке молекулярных устройств на основе ПЛБ из политиофенов.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32400).

Литература

- В.В.Арсланов. *Успехи химии*, **60**, 1155 (1991)
- В.В.Арсланов. *Успехи химии*, **63**, 3 (1994)
- F.Garnier. *La Recherche*, **193**, 1306 (1987)
- A.O.Patil, A.J.Heeger, F.Wudl. *Chem. Rev.*, **88**, 183 (1988)
- H.Nakahara, J.Nakayama, M.Hoshino, K.Fukuda. *Thin Solid Films*, **160**, 87 (1988)
- S.Isz, H.Perez, S.Palacin, A.Ruauel-Teixier. *Synth. Met.*, **71**, 2017 (1995)
- A.Soukopp, C.Seidel, R.Li, M.Bässler, M.Sokolowski, E.Umbach. *Thin Solid Films*, **284/285**, 343 (1996)
- P.Kohli, K.K.Taylor, J.J.Harris, G.J.Blanchard. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11962 (1998)
- U.J.Krull, M.S.Heimlich, K.M.R.Kallury, P.A.E.Piunno, J.D.Brennan, R.S.Brown, D.P.Nicolelis. *Can. J. Chem.*, **73**, 1239 (1995)
- J.H.Fendler. *Chem. Mater.*, **8**, 1616 (1996)
- N.Choi, T.Ishida, A.Inoue, W.Mizutani, H.Tokumoto. *Appl. Surf. Sci.*, **144/145**, 445 (1999)
- A.Inoue, W.Mizutani, T.Ishida, H.Tokumoto. *Appl. Phys. A*, **11**, 1241 (1998)
- J.K.Herrema, P.F.van Hutten, R.E.Gill, J.Wildeman, R.H.Wieringa, G.Hadzioannou. *Macromolecules*, **28**, 8102 (1995)
- D.Delabouglize, M.Hmyene, G.Horowitz, A.Yassar, F.Garnier. *Adv. Mater.*, **4**, 107 (1992)
- J.M.Tour, R.Wu. *Macromolecules*, **25**, 1901 (1992)
- D.Fichou, G.Horowitz, B.Xu, F.Garnier. *Synth. Met.*, **48**, 167 (1992)
- L.M.Goldenberg, A.Donat-Bouillud, M.Leclerc, M.C.Petty. *J. Electroanal. Chem.*, **443**, 266 (1998)
- P.B.Logsdon, J.Pfleger, P.N.Prasad. *Synth. Met.*, **26**, 369 (1988)
- M.Sato, S.Tanaka, K.Kaeriyama. *Makromol. Chem.*, **188**, 1763 (1987)
- K.Tamao, S.Kodama, I.Nakajima, A.Minato, K.Suzaki. *Tetrahedron*, **38**, 3347 (1982)
- J.M.Barker, P.P.Huddleston, M.L.Wood. *Synth. Commun.*, **5**, 59 (1975)
- R.L.Elsenbaumer, K.Y.Jen, G.G.Miller, L.W.Shacklette. *Synth. Met.*, **18**, 277 (1987)
- P.N.Prasad, M.K.Casstevens, J.Pfleger, P.Logsdon. *SPIE, Multifunct. Mater.*, **878**, 106 (1988)
- S.-R.Kim, S.-A.Choi, J.-D.Kim, K.J.Kim, C.Lee, S.B.Rhee. *Synth. Met.*, **71**, 2027 (1995)
- C.A.F.Striley, A.Amer, W.Y.Zhang, H.Zimmer. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **115**, 141 (1996)
- M.Leclerc, G.Daoust. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 273 (1990)
- G.Daoust, M.Leclerc. *Macromolecules*, **24**, 455 (1991)
- C.L.Callender, C.A.Carere, G.Daoust, M.Leclerc. *Thin Solid Films*, **204**, 451 (1991)
- S.Tasaka, H.E.Katz, R.S.Hutton, J.Orenstein, G.H.Fredrickson, T.T.Wang. *Synth. Met.*, **16**, 17 (1986)
- X.Q.Yang, J.Chen, P.D.Hale, T.Inagaki, T.A.Skotheim, D.A.Fisher, Y.Okamoto, L.Samuelson, S.Tripathy, K.Hong, I.Watanabe, M.F.Rubner, M.L.den Boer. *Langmuir*, **5**, 1288 (1989)
- A.Bolognesi, G.Bajo, Z.Geng, W.Porzio, F.Speroni. *Thin Solid Films*, **243**, 683 (1994)
- A.Bolognesi, G.Bajo, D.Comoretto, P.Elmino, S.Luzzati. *Thin Solid Films*, **299**, 169 (1997)
- G.Bajo, A.Bolognesi, S.Destri, Z.Geng, W.Porzio. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **229**, 91 (1993)
- L.Robitaille, J.Bergeron, G.D'Aprano, M.Leclerc, C.L.Callender. *Thin Solid Films*, **244**, 728 (1994)
- C.Roux, M.Leclerc. *Macromolecules*, **25**, 2145 (1992)
- O.Inganas, W.R.Salaneck, J.E.Osterholm, J.Laakso. *Synth. Met.*, **22**, 395 (1988)
- H.Mao, S.Holdcroft. *Macromolecules*, **25**, 554 (1992)
- H.Mao, B.Xu, S.Holdcroft. *Macromolecules*, **26**, 1163 (1993)
- B.Xu, S.Holdcroft. *Thin Solid Films*, **242**, 174 (1994)
- B.Xu, J.Lowe, S.Holdcroft. *Thin Solid Films*, **243**, 638 (1994)
- R.D.McCullough, R.D.Lowe. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 70 (1992)
- R.D.McCullough, S.Tristram-Nagle, S.P.Williams, R.D.Lowe, M.Jayaraman. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4910 (1993)
- R.D.McCullough, S.P.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11608 (1993)
- T.-A.Chen, X.Wu, R.D.Rieke. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 233 (1995)
- K.Ochiai, M.Rikukawa, K.Sanui. *Chem. Commun.*, 867 (1999)
- M.C.Galazzi, L.Castellani, G.Zerbi, P.Sozzani. *Synth. Met.*, **41–43**, 495 (1991)
- R.M.Souto Maior, K.Hinkelmann, H.Eckert, F.Wudl. *Macromolecules*, **23**, 1268 (1990)
- M.Leclerc, F.M.Diaz, G.Wegner. *Makromol. Chem.*, **190**, 3105 (1989)
- M.-a.Sato, S.Tanaka, K.Kaeriyama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 873 (1986)
- M.Leclerc, G.Daoust. *Synth. Met.*, **41–43**, 529 (1991)
- A.F.Diaz, J.Castillo, K.K.Kanazawa, J.A.Logan, M.Salmon, O.Fajardo. *J. Electroanal. Chem.*, **133**, 233 (1982)
- M.Leclerc, R.E.Prud'homme. *Macromolecules*, **20**, 2153 (1987)
- R.Sugimoto, S.Takeda, H.B.Gu, K.Yoshino. *Chem. Express*, **1**, 63511 (1986)
- M.Berggren, G.Gustafsson, O.Inganas, M.R.Andersson, T.Hjertberg, O.Wennerstroem. *Adv. Mater.*, **6**, 488 (1994)
- M.Berggren, O.Inganas, G.Gustafsson. *Synth. Met.*, **71**, 2185 (1995)
- O.Inganas, M.Berggren, M.R.Andersson, G.Gustafsson, T.Hjertberg, O.Wennerstrom, P.Dyreklev, M.Granstrom. *Synth. Met.*, **71**, 2121 (1995)
- M.Sato, M.Hiroi. *Synth. Met.*, **71**, 2085 (1995)
- U.Schoeler, K.H.Tews, H.Kuhn. *J. Chem. Phys.*, **61**, 5009 (1974)
- M.Kabayashi, J.Chen, T.-C.Chung, F.Moraes, A.J.Heeger, F.Wudl. *Synth. Met.*, **9**, 77 (1984)
- I.Watanabe, K.Hong, M.F.Rubner. *Thin Solid Films*, **179**, 199 (1989)
- I.Watanabe, J.H.Cheung, M.F.Rubner. *J. Phys. Chem*, **94**, 8715 (1990)
- E.Punkka, M.F.Rubner, J.D.Hettinger, J.S.Brooks, S.T.Hannahs. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **43**, 9076 (1991)
- T.A.Skotheim, X.Q.Yang, J.Chen, T.Inagaki, M.L.den Boer, S.Tripathy, L.Samuelson, M.F.Rubner, K.Hong, I.Watanabe, Y.Okamoto. *Thin Solid Films*, **178**, 233 (1989)
- J.Chen, X.Q.Yang, D.Chapman, M.Nelson, T.A.Skotheim, S.N.Ehrlich, R.B.Rosner, M.F.Rubner. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **190**, 145 (1990)
- P.Yli-Lahti, E.Punkka, H.Stubb, P.Kuivalainen. *Thin Solid Films*, **179**, 221 (1989)
- W.Porzio, A.Bolognesi, S.Destri, M.Catellani, G.Bajo. *Synth. Met.*, **41–43**, 537 (1991)
- C.G.dos Santos, C.P.de Melo, R.S.Maior. *Synth. Met.*, **71**, 2083 (1995)
- J.P.K.Peltonen, J.B.Rosenholm. *Thin Solid Films*, **179**, 543 (1989)
- I.Watanabe, K.Hong, M.F.Rubner. *Synth. Met.*, **28**, 473 (1989)
- A.Pawlicka, R.M.Faria, M.Yonashiro, S.V.Canevarolo Jr., O.N.Oliveira Jr. *Thin Solid Films*, **244**, 723 (1994)
- M.-A.Sato, S.Okada, H.Matsuda, H.Nakanishi, M.Kato. *Thin Solid Films*, **179**, 429 (1989)

72. I.Watanabe, K.Hong, M.F.Rubner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 123, (1989)
73. *Handbook of Conducting Polymers*. (Ed. T.A.Skotheim). Marcel Dekker, New York, 1986
74. T.Shimidzu, T.Iyoda, M.Ando, A.Ohtani, T.Kaneko, K.Honda. *Thin Solid Films*, **160**, 67 (1988)
75. M.Schmelzer, M.Burghard, C.M.Fischer, S.Roth, W.Göpel. *Synth. Met.*, **71**, 2087 (1995)
76. M.Schmelzer, S.Roth, P.Bäuerle, R.Li. *Thin Solid Films*, **229**, 255 (1993)
77. M.Schmelzer, M.Burghard, P.Bäuerle, S.Roth. *Synth. Met.*, **61**, 97 (1993)
78. M.Schmelzer, M.Burghard, P.Bäuerle, S.Roth. *Thin Solid Films*, **243**, 620 (1994)
79. M.Rikukawa, M.F.Rubner. *Langmuir*, **10**, 519 (1994)
80. J.D.Shutt, D.A.Batzel, R.V.Sudiwala, S.E.Rickert, M.E.Kenney. *Langmuir*, **4**, 1240 (1988)
81. J.P.Li, R.H.Tredgold, R.Jones. *Thin Solid Films*, **186**, 167 (1990)
82. F.F.So, S.R.Forrest, Y.Q.Shi, W.H.Steier. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 674 (1990)
83. A.T.Royappa, M.F.Rubner. *Langmuir*, **8**, 3168 (1992)
84. G.Dellepiane, D.Comoretto, C.Cuniberti, G.F.Musso, A.Piaggi, F.Speroni, C.Botta, S.Luzzati. *Synth. Met.*, **68**, 33 (1994)
85. T.Tsumura, T.Kurata, S.Suzuki, H.Nobutoki, H.Koezuka, T.Moriwaki. *Thin Solid Films*, **178**, 393 (1989)
86. S.Kivelson, A.J.Epstein. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **29**, 3336 (1984)
87. N.F.Mott, E.A.Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon, Oxford, 1979
88. P.Sheng, B.Abeles. *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 44 (1973)
89. B.Abeles, P.Sheng, M.D.Coutts, Y.Arie. *Adv. Phys.*, **24**, 407 (1975)
90. E.K.Sichel, M.Knowles, M.F.Rubner, J.Georger Jr. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **25**, 5574 (1982)
91. R.H.Fowler, L.W.Nordheim. *Proc. R Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **119**, 173 (1928)
92. M.Lenzlinger, E.H.Snow. *J. Appl. Phys.*, **40**, 278 (1969)
93. M.Rikukawa, M.Nakagawa, H.Abe, K.Ishida, K.Sanui, N.Ogata. *Thin Solid Films*, **273**, 240 (1996)
94. I.Watanabe, K.Hong, M.F.Rubner. *Langmuir*, **6**, 1164 (1990)
95. M.J.Winokur, P.Wamsley, J.Moulton, P.Smith, A.J.Heeger. *Macromolecules*, **24**, 3812 (1991)
96. M.Rikukawa, M.F.Rubner. *Synth. Met.*, **47**, 203 (1992)
97. A.J.Salih, D.M.Haynes, A.R.Hepburn. *Synth. Met.*, **71**, 2257 (1995)
98. A.Bolognesi, C.Botta, Z.Geng, C.Flores, L.Denti. *Synth. Met.*, **71**, 2191 (1995)
99. S.C.Ng, X.C.Zhou, Z.K.Chen, P.Miao, H.S.O.Chan, S.F.Y.Li, P.Fu. *Langmuir*, **14**, 1748 (1998)
100. T.Hanawa, S.Kuwabata, H.Hashimoto, H.Yoneyama. *Synth. Met.*, **30**, 173 (1989)

POLYMER MONOLAYERS AND LANGMUIR-BLODGETT FILMS. POLYTHIOPHENES

V.V.Arslanov

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952–5308

The structure and properties of monolayers and Langmuir–Blodgett films of conducting oligo- and polythiophenes are analysed. The published data on the influence of the number, size, and composition of substituents in polythiophene molecules and of the pattern of their distribution along the chain on monolayer stability and Langmuir–Blodgett film quality are generalised. Much attention is given to the description of the behaviour of mixed monolayers and Langmuir–Blodgett films of polythiophenes and various amphiphilic compounds. The effective conjugation length of polymer chains and conductivity of polythiophenes for Langmuir–Blodgett films and cast films are compared. Examples of the use of polythiophene Langmuir–Blodgett films for scientific and technological purposes are given.

Bibliography — 100 references.

Received 12th July 2000