

PACS: 78.20.-e, 78.15.+e

А.А. Тихий<sup>1</sup>, И.В. Дяченко<sup>1</sup>, Т.А. Сараева<sup>1</sup>, Н.П. Иваницын<sup>2</sup>,  
А.А. Тивоненко<sup>1</sup>, И.В. Жихарев<sup>3</sup>

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБО[С]АННЕЛИРОВАННОГО ПИРИДИНА

<sup>1</sup>Луганский государственный педагогический университет

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет

<sup>3</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 24 сентября 2020 года

*Впервые изучены спектры оптической плотности растворов 2-(1-фенил-4-циано-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин-3(2H)-илиден)малононитрила и 2-(1-метил-4-циано-2,5,6,7,8,9-гексагидро-3H-циклогепта[с]пиридин-3-илиден)малононитрила в интервале длин волн от 300 до 1100 нм. Рассмотрена их связь со структурой указанных веществ. Исследованы оптические свойства пленок данных соединений, полученных на стеклянных подложках методом центрифугирования.*

**Ключевые слова:** тонкие пленки, оптическая плотность, рассеяние Ми, пиридины

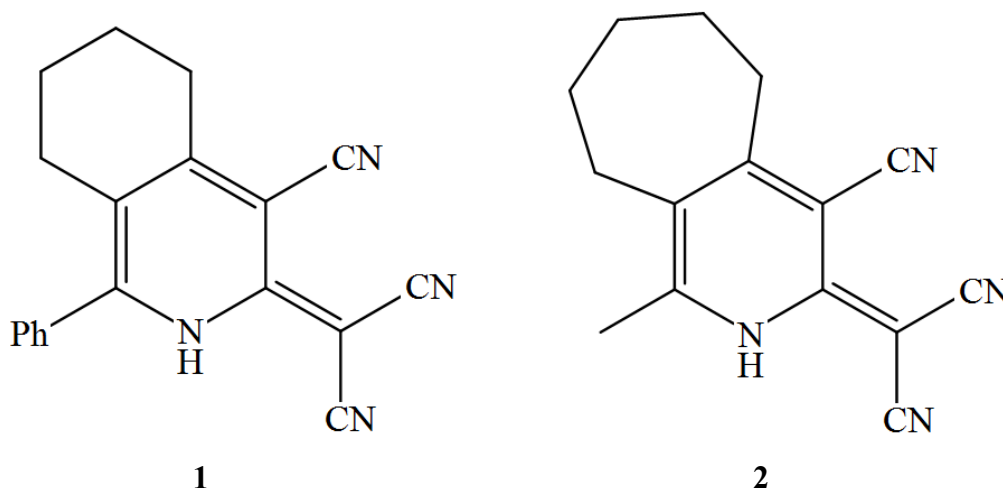
### Введение

Тонкопленочные покрытия широко применяются в различных областях науки и техники. Их использование во многих случаях позволяет не только существенно уменьшить габариты устройств, но и получить эффекты, достижение которых невозможно в массивных материалах [1]. В настоящее время сохраняется тенденция к постепенному переходу на использование органических материалов вместо неорганических. Особенно успешно применяются тонкие органические пленки в лазерной и нелинейной оптике [2–4], в оптоэлектронике [5], а также в системах оптической передачи информации для преобразования оптических сигналов. Оптические свойства органических покрытий варьируются в широких пределах. К тому же такие покрытия могут иметь произвольные размеры и форму, обладают малым (порядка нескольких десятков пикосекунд) временем отклика на внешние воздействия, а их производство возможно без использования малораспространенных химических элементов и не требует высоких энергетических затрат. Таким образом, применение органических материалов способствует снижению конечной стоимости продукции.

Производные карбо[с]аннелированного пиридина входят в структуру различных алкалоидов и используются в качестве полупродуктов для их синтеза. Вещества, содержащие в своей структуре этот фрагмент, могут применяться в качестве оптических материалов для пленок Лангмюра–Блоджетта и хромофоров [6]. Все это стимулирует научные исследования и всестороннее изучение данного класса соединений.

### 1. Эксперимент

В работе впервые получены спектры оптической плотности растворов 2-(1-фенил-4-циано-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин-3(2*H*)-илиден)малононитрила (соединение **1**) и 2-(1-метил-4-циано-2,5,6,7,8,9-гексагидро-3*H*-циклогепта[с]пиридин-3-илиден)малононитрила (соединение **2**) (рис. 1), которые были синтезированы ранее реакцией нуклеофильного винильного замещения ( $S_N\text{Vin}$ ) [7,8]. В твердом состоянии данные вещества демонстрируют флуоресценцию в желтой области видимого спектра при возбуждении излучением с длиной волны 395 nm.



**Рис. 1.** Структурные формулы 2-(1-фенил-4-циано-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин-3(2*H*)-илиден)малононитрила (соединение **1**) и 2-(1-метил-4-циано-2,5,6,7,8,9-гексагидро-3*H*-циклогепта[с]пиридин-3-илиден)малононитрила (соединение **2**)

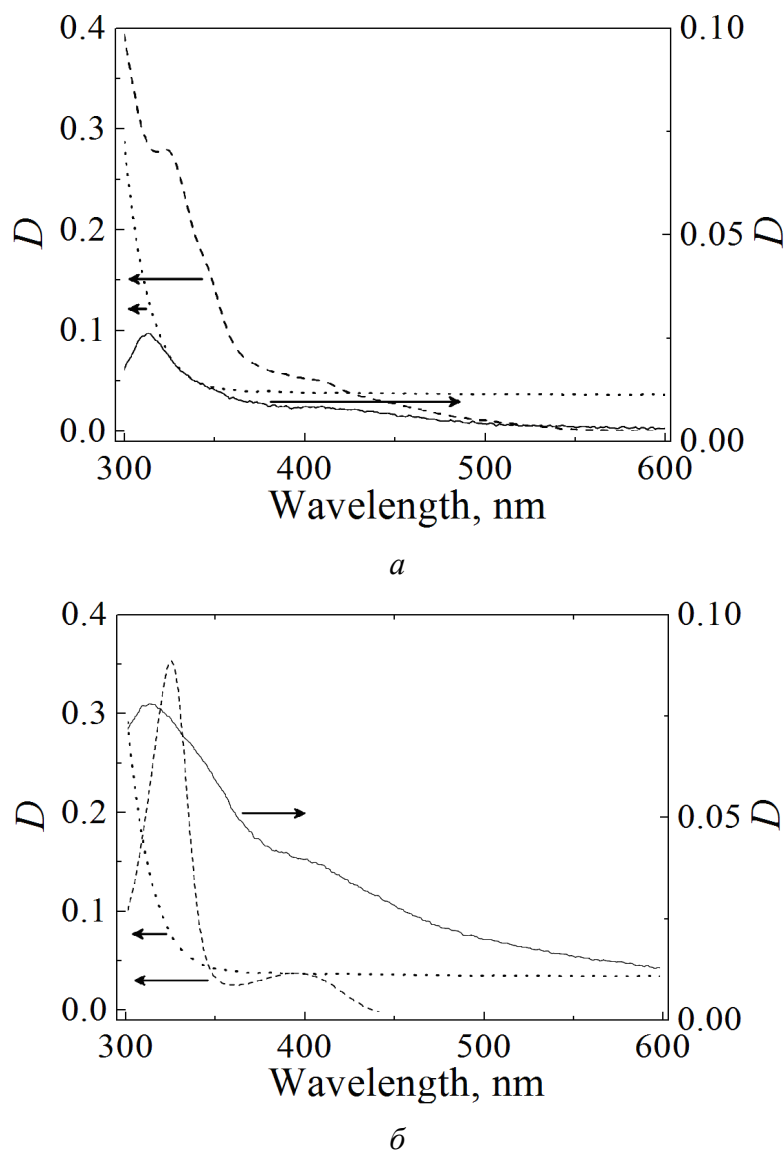
При исследовании спектров оптической плотности  $D$  использовали растворы в диметилформамиде с концентрацией  $4 \cdot 10^{-3}$  М. Измерения проводили в интервале длин волн от 300 до 1100 nm с применением кювет из силикатного стекла на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 относительно чистого диметилформамида. Последнее позволило исключить вклад отражений в полученные значения, т.е. они однозначно определяются только процессами поглощения.

Помимо растворов также были изучены пленки **1** и **2** на подложках из силикатного стекла. Пленки получены осаждением из насыщенного раствора в ацетоне методом центрифугирования. Скорость вращения центрифуги со-

ставляла 1700 грт. Выбор растворителя обусловлен его химической инертностью по отношению к наносимым веществам, а также высокой скоростью испарения, которая не дает молекулам растворенного вещества достаточно времени для формирования на поверхности пленки макроскопических структур.

## 2. Результаты и обсуждение

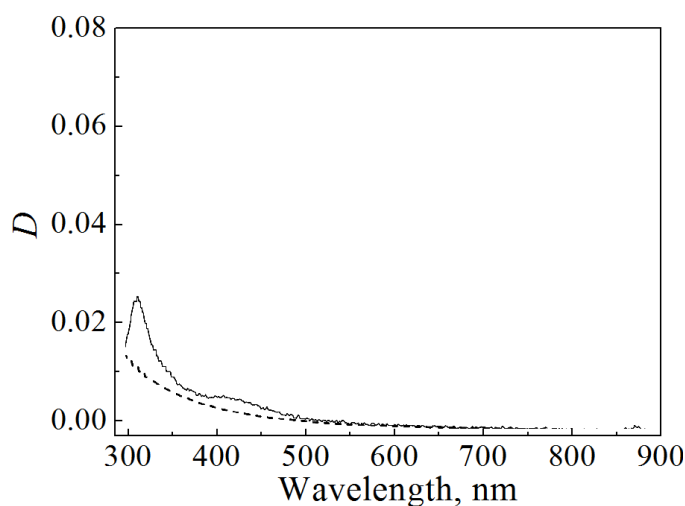
Оптическое поглощение соединений исследованного класса обусловлено процессами возбуждения системы  $\pi$ -сопряженных связей. Для сопоставления данных процессов с наблюдаемой структурой спектров воспользуемся правилами Вудворда–Физера [9]. Спектры исследованных соединений (рис. 2)



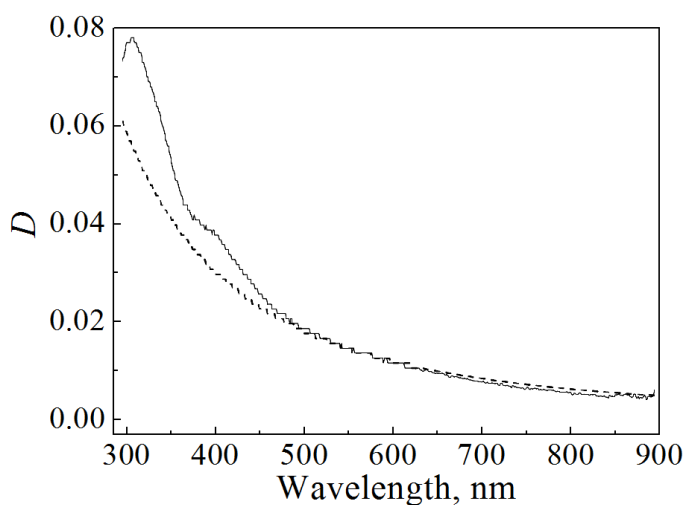
**Рис. 2.** Сравнение спектров оптической плотности растворов (----) и пленок (—) соединений 1 (а) и 2 (б); ..... — оптическая плотность чистой подложки относительно воздуха

содержат два выраженных пика – «коротковолновый» при 325 nm для обоих соединений и «длинноволновый». Последний отчетливо виден при 393 nm для вещества **2**, а для вещества **1** обладает меньшей интенсивностью и проявляется как резкое изменение наклона кривой оптической плотности при 410 nm, так как расположен на краю более широкого пика при 325 nm, к тому же в области интенсивного фона. При этом в структуре данных соединений можно выделить два диена – цис-, образованный атомами 3, 4, 5, 6 пиридинового цикла, и транс-, состоящий из атомов 2, 3, 4 этого цикла и центрального атома малононитрила.

Можно предположить, что «длинноволновый» пик ассоциируется с цис-, а «коротковолновый» – с транс-диеном. В пользу последнего свидетельствует bathochromный сдвиг «длинноволнового» пика при замещении в 6-й позиции



*a*



*б*

**Рис. 3.** Сравнение экспериментальных спектров оптической плотности пленок **1** (*a*) и **2** (*б*) (—) с расчетными (----)

пиридинового цикла алкила в соединении **2** на финильный радикал в соединении **1**. Другие различия в спектрах этих соединений могут быть обусловлены различным характером геометрических искажений системы  $\pi$ -сопряженных связей, связанных прежде всего с размерами карбоциклического фрагмента.

Спектры оптической плотности полученных пленок (рис. 3) представлены относительно подложек. В области прозрачности подложки они демонстрируют в целом плавный рост оптической плотности, который можно объяснить наличием микроскопических неоднородностей в структуре исследованных пленок. Для соединения **1** (рис. 3,а) такой рост полностью описывается выражением для рэлеевского рассеяния:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 C_{\text{vol}}V,$$

где  $I_0$ ,  $I_s$  – интенсивности соответственно падающего и рассеянного света;  $\lambda$  – длина волны падающего света;  $n_1$ ,  $n_0$  – показатели преломления соответственно дисперсной фазы и дисперсионной среды;  $C_{\text{vol}}$  – объемная доля дисперсной фазы;  $V$  – объем частицы.

Величина  $\left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 C_{\text{vol}}V$  для пленки **1** составила  $0.35 \text{ nm}^4$ . В то же

время оптическая плотность пленки **2** возрастает медленнее, чем это возможно при рэлеевском рассеянии. Это указывает на наличие в ней более крупных неоднородностей, в результате чего рассеяние Рэля переходит в рассеяние Ми, которое можно описать эмпирическим уравнением Геллера:

$$D = \text{const} \cdot \lambda^{-\alpha},$$

где показатель степени  $\alpha$  позволяет оценить размеры неоднородностей. Согласно калибровочной кривой Геллера для белых (не поглощающих) зольей размеры неоднородностей пленки **2** составляют порядка  $175 \text{ nm}$  при  $\alpha = 2.4$ , а размеры неоднородностей пленки **1** – менее  $60 \text{ nm}$  (поскольку выполняется закон Рэля) при  $\alpha = 4$ .

Также на фоне роста оптической плотности, обусловленного рассеянием, наблюдаются слабовыраженные максимумы. Они обусловлены поглощением света в материале пленки, поскольку положение одного из них практически совпадает с положением «длинноволнового» пика поглощения растворов, а второй имеет гипсохромный сдвиг относительно «коротковолнового» пика растворов (рис. 2). Этот сдвиг одинаков для обеих пленок и составляет  $12 \text{ nm}$ . Его причиной является взаимодействие полярных молекул растворителя с тремя полярными нитрильными группами, которые представляют собой продолжение системы сопряженных связей транс-диена [9]. В то же время цис-диен граничит только с одной нитрильной группой и полностью входит в состав пиридинового цикла, поэтому влияние растворителя на энергию его воз-

буждения мало. Таким образом, наблюдаемые различия в спектрах растворов и пленок исследованных веществ подтверждают предложенные выше отнесения.

В изученных спектрах отсутствуют какие-либо особенности, которые могли бы указывать на формирование посторонних веществ в процессе осаждения. В завершение следует отметить низкую адгезию пленок **2** к подложке (пленка легко счищается краем бумажного листа).

### Заключение

Полученные спектры оптической плотности могут быть использованы как для обнаружения исследованных веществ методами оптической спектроскопии, так и для выбора оптимальной длины волны при возбуждении флуоресценции. Экспериментально показана возможность применения веществ **1** и **2** для формирования макроскопически однородных покрытий методом центрифугирования. В дальнейшем эта технология может быть использована для создания интерфейса пленок данных веществ с токопроводящими покрытиями на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  [10] с целью изучения электрооптических свойств первых.

1. Э. Родунер, Мир материалов и технологий. Размерные эффекты в наноматериалах, Техносфера, Москва (2010).
2. T.A. Vakhonina, S.M. Sharipova, N.V. Ivanova, O.D. Fominykh, N.N. Smirnov, A.V. Yakimansky, M.Yu. Balakina, O.G. Sinyashin, Mendeleev Commun. **21**, 75 (2011).
3. M.J. Cho, D.H. Choi, P.A. Sullivan, A.J.P. Akelaitis, L.R. Dalton, Prog. Polym. Sci. **33**, 1013 (2008).
4. A. Stanculescu, F. Stanculescu, in: Optoelectronics – Materials and Devices. Ch. 10. Organic Semiconductors for Non-Linear Optical Applications, S. Pyshkin, J. Ballato (Eds.), InTech, Publisher, Rijeka (2015), p. 235–273; DOI: 10.5772/59334.
5. J.D. Myers, J. Xue, Polym. Rev. **52**, 1 (2012); DOI: 10.1080/15583724.2011.644368.
6. И.В. Дяченко, В.Д. Дяченко, Журн. орг. химии **53**, 1735 (2017).
7. И.В. Дяченко, Э.Б. Русанов, А.В. Гутков, М.В. Вовк, Журн. общ. хим. **83**, 1132 (2013).
8. И.В. Дяченко, Материалы Междунар. науч. конф., посвящ. 100-летию кафедры органической химии ПГНИУ, отв. за выпуск С.Б. Лавриков, Перм. гос. нац. исслед. ун-т., Пермь (2018), с. 113–114.
9. L.D.S. Yadav, Organic Spectroscopy, Kluwer Academic Publishers (2005).
10. А.А. Тихий, Ю.М. Николаенко, Ю.И. Жихарева, А.С. Корнеевец, И.В. Жихарев, Физика и техника полупроводников **52**, 337 (2018).

A.A. Tikhii, I.V. Dyachenko, T.A. Saraeva, N.P. Ivanitsyn, A.A. Tivonenko, I.V. Zhikharev

### OPTICAL PROPERTIES OF THIN-FILM ORGANIC COATINGS BASED ON DERIVATIVES OF CARBO[C]ANNELATED PYRIDINE

The spectra of optical density of solutions of 2-(4-cyano-1-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroiso-quinolin-3(2H)-ylidene)malononitrile and 2-(4-cyano-1-methyl-2,5,6,7,8,9-hexahydro-3H-cy-

clohepta[*c*]pyridin-3-ylidene)malononitrile have been studied for the first time in the wavelength range from 300 to 1100 nm. Their relation to the structure of these compounds is considered. The optical properties of the films of these compounds obtained by spin coating on glass substrates are studied.

**Keywords:** thin films, optical density, Mie scattering, pyridines

**Fig. 1.** Structural formulas of 2-(4-cyano-1-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroisoquinolin-3(2*H*)-ylidene)malononitrile (compound **1**) and 2-(4-cyano-1-methyl-2,5,6,7,8,9-hexahydro-3*H*-cyclohepta[*c*]pyridin-3-ylidene)malononitrile (compound **2**)

**Fig. 2.** Comparison of the spectra of optical density of solutions (----) and films (—) of compounds **1** (*a*) and **2** (*b*); ···· shows the optical density of a clean substrate with respect to air

**Fig. 3.** Comparison of the experimental spectra of optical density of films **1** (*a*) and **2** (*b*) (—) with the calculated ones (----)