

УДК 539.2:543.421/.424:543.422.3-76:543.426:54-162.2:544.2:54-14/-16:548.3/5:548.73

РОСТ ИЗ ПАРА КРИСТАЛЛОВ *n*-СЕКСИФЕНИЛА И ЕГО ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО

© 2021 г. В. А. Постников^{а, *}, А. А. Кулишов^а, О. В. Борщев^б, Е. А. Свидченко^б, Н. М. Сурин^б

^аФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

^бИнститут синтетических полимерных материалов РАН, Москва, 117393 Россия

*e-mail: postva@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.01.2020 г.

После доработки 03.03.2020 г.

Принята к публикации 10.03.2020 г.

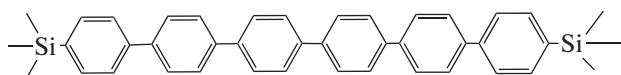
Крупные монокристаллические пленки *n*-сексифенила и его производного с концевыми триметилсилильными заместителями выращены в условиях парового физического транспорта. Структура монокристаллических пленок исследована методом рентгеновской дифракции. В сравнении с кристаллической структурой *n*-сексифенила в кристаллах триметилсилильного производного молекулярные π -системы значительно сдвинуты друг относительно друга внутри слоев (001) с “паркетно-елочным” типом упаковки. Получены и проанализированы спектры оптического поглощения и фотolumинесценции исследуемых веществ в растворах тетрагидрофурана. Установлено, что наличие концевых заместителей $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в составе молекулы вызывает легкий батохромный сдвиг спектров поглощения и фотolumинесценции растворов.

Ключевые слова: *n*-сексифенил, рост органических кристаллов, рентгеноструктурный анализ, паровой физический транспорт, спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021010131

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы линейных олигофенилов *nP* перспективны для разработки оптоэлектронных устройств, излучающих в синем диапазоне спектра света с высокой внешней квантовой эффективностью [1–5]. При выращивании кристаллов из растворов решающим фактором выступает растворимость олигомера в условиях роста. Однако по мере увеличения длины сопряжения *n* молекулы растворимость линейных олигофенилов снижается экспоненциально [6, 7]. Наличие разветвленных концевых заместителей в структуре сопряженного ядра молекулы может значительно повысить растворимость и тем самым улучшить характеристики роста из растворов [8–11]. Другой путь для получения монокристаллических образцов плохо растворимых кристаллов сопряженных олигомеров – это выращивание в условиях парового физического транспорта [4, 12]. В настоящей работе представлены результаты выращивания методом парового физического транспорта кристаллов *n*-сексифенила (*6P*) и его производного с концевыми триметилсилильными заместителями – $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (*TMS–6P–TMS*):



В работе также представлены результаты анализа спектров поглощения и фотolumинесценции растворов исследуемых веществ в тетрагидрофуране. Растворимость и рост из растворов кристаллов *TMS–6P–TMS*, а также их спектрально-люминесцентные свойства являются предметом дальнейшего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые вещества были синтезированы по схемам реакций металлоорганического синтеза в условиях Сузуки (*6P*) и Кумады (*TMS–6P–TMS*) [6, 13].

Рост кристаллов

Выращивание кристаллических пленок *6P* и *TMS–6P–TMS* осуществляли методом парового физического транспорта на установке оригинальной разработки. В качестве инертного газа использовали азот марки 6. Управление потоком инертного газа в ростовой трубе в низкоинтенсивном режиме (0.1 л/ч) осуществляли с помощью контроллера-расходомера РРГ-12 с внешним интерфейсом управления РРГ-К (ООО “Элточприбор”, г. Зеленоград).

Таблица 1. Характеристики роста и структурные данные кристаллических пленок *6P* и *TMS-6P-TMS*

Вещество	M , г/моль	τ , ч	T , °C	L_m , мм	H_m , мкм	d_{001} , Å	l_0 , Å
<i>6P</i>	458.60	144	345	3	18	25.98	26.33 [14]
<i>TMS-6P-TMS</i>	602.97	161	350	5	9	23.20	32.03

Примечание. τ – период роста, T – температура в зоне источника вещества, L_m и H_m – соответственно, максимальная длина и толщина кристаллических пленок в опыте, d_{001} – межплоскостное расстояние, l_0 – длина молекулы, M – молярная масса соединения.

Оптическая и лазерная конфокальная микроскопия

Морфологию кристаллических пленок и их толщину изучали с помощью лазерного сканирующего конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS 3100.

Рентгеновская дифракция

Дифракционные исследования монокристаллических пленок проведены на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония), излучение $\text{CuK}\alpha$ (Ni-фильтр), $\lambda = 1.54178$ Å. Скорость записи 2 град/мин.

Спектры поглощения и фотолюминесценции

Спектры поглощения и фотолюминесценции растворов *6P* и *TMS-6P-TMS* в тетрагидрофуране (ТГФ) измерены в кварцевых кюветах на спектрофотометре UV2500 (SHIMADZU, Япония) и сканирующем спектрофлуориметре АЛС-01М (Россия, ИСПМ РАН). При измерении квантового выхода в качестве эталонов использовали *n*-терфенил и РОРОР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рост кристаллов

Сведения о росте кристаллических пленок исследуемых веществ приведены в табл. 1. В приблизительно одинаковых условиях роста кристаллы *TMS-6P-TMS* в длину разрастаются не-

сколько быстрее, но с меньшей толщиной, чем кристаллы *6P*. Крупные кристаллические пленки исследуемых веществ имеют тенденцию к закручиванию (рис. 1а). На рис. 1б и 1в представлены оптические микроизображения кристаллических пленок *6P* и *TMS-6P-TMS* соответственно. Тонкие пленки с гладкой поверхностью легко ламинируются на стеклянные или полимерные подложки за счет электростатического взаимодействия (рис. 1б). У основной массы крупных кристаллических пленок на поверхности наблюдается скопление макроступеней роста (рис. 1в).

Рентгеноструктурный анализ

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы крупных кристаллических пленок. Гало на дифрактограмме кристаллической пленки *6P* (рис. 2а) – результат отражения части излучения от поверхности кварцевой подложки. Дифрактограммы представляют собой набор узких пиков, расположенных вдоль горизонтальной оси кратно углам $2\theta_1 \approx 3.40^\circ$ для *6P* и $2\theta_2 = 3.81^\circ$ для *TMS-6P-TMS*. Согласно литературным сведениям [14] для *n*-сексифенила положение дифракционных максимумов при углах, кратных $2\theta_1$, соответствует отражению от плоскостей (00 l). Дифракционная картина для *TMS-6P-TMS* (рис. 2б), по всей видимости, также является следствием отражения от плоскостей (00 l). Съемку исследуемых кристаллов вели, начиная с угла 5° , и поэтому первый дифракционный максимум при малых уг-

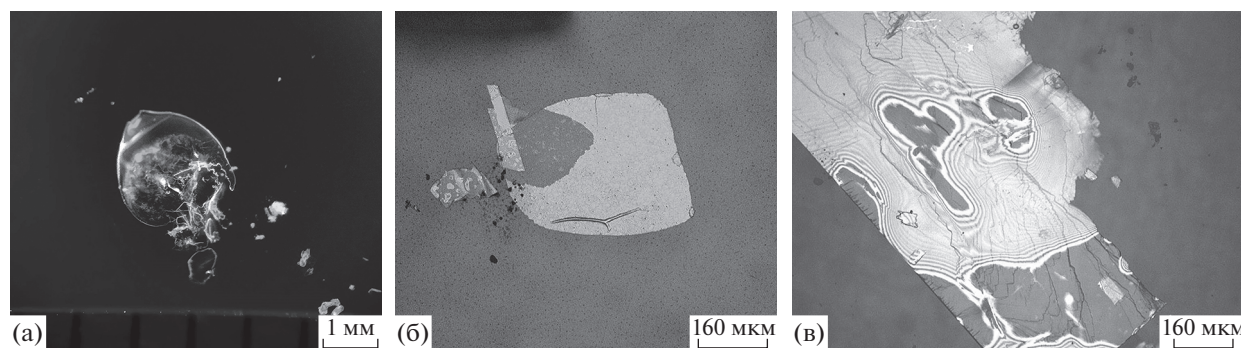


Рис. 1. Кристаллы *6P* под УФ-освещением (а); оптические микроизображения (в отраженных лучах) кристаллических пленок *6P* (б) и *TMS-6P-TMS* (в).

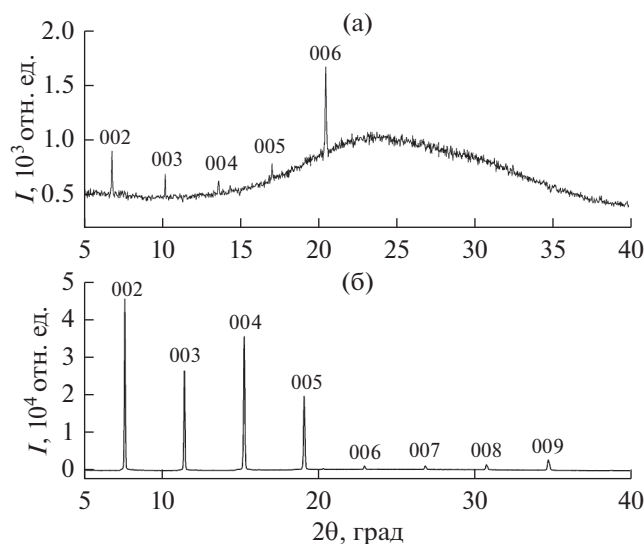


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы монокристаллических пленок *6P* (а) и *TMS-6P-TMS* (б).

лах не зафиксирован. Межплоскостные расстояния d_{001} (толщина мономолекулярного слоя) для кристаллов исследуемых веществ, найденные с помощью уравнения Вульфа–Брэгга, приведены в табл. 1.

По полученным рентгенодифракционным данным можно заключить, что как в структуре *6P*, так и в *TMS-6P-TMS* наблюдается подобный принцип упаковки молекул – в виде стопки эквивалентных мономолекулярных слоев (монослоев), параллельных (001). Согласно [14], в кристалле молекулы *6P* отклонены от нормали к плоскости монослоя (001) на угол $\chi_1 = 17.3^\circ$. Угол наклона молекул *TMS-6P-TMS* относительно плоскости слоя (001) можно приблизительно определить, как $\chi_2 = \arccos(d_{001}/l_0) \approx 44^\circ$, где l_0 – длина молекулы, которую можно оценить, как сумму длины молекулы *6P* с удвоенной суммой проекций длин связей группы $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (табл. 1). Таким образом, внутри монослоя (001) молекулы *TMS-6P-TMS* упакованы штабелями со значительным смещением друг относительно друга взаимодействующих π -систем. Подобная картина наблюдается и в кристаллической структуре триметилсилильного производного *n*-терфенила, у которого при 293 К молекулы наклонены на угол $\chi = 47.5^\circ$ к нормали плоскости слоя (001) [9].

Спектры поглощения и фотолюминесценции

Спектры поглощения и фотолюминесценции растворов *6P* и *TMS-6P-TMS* в ТГФ приведены на рис. 3. Спектральное распределение оптической плотности раствора *6P* в ТГФ соответствует известному из литературы [15]. Максимум в спек-

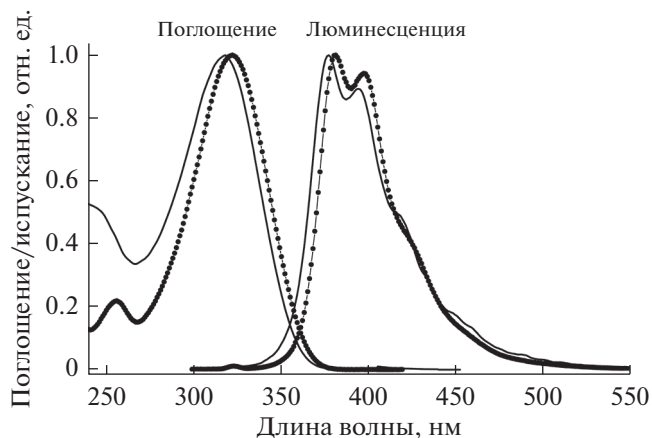


Рис. 3. Нормированные спектры поглощения и люминесценции пленок *6P* (сплошные линии) и *TMS-6P-TMS* (точки) в растворах ТГФ.

тре поглощения раствора *TMS-6P-TMS* в ТГФ смещен по отношению к максимуму в спектре *6P* на 400 см^{-1} в “красную” область (319 нм у *6P* и 323 нм у *TMS-6P-TMS*). Спектры фотолюминесценции, полученные при возбуждении в максимум полосы поглощения, схожи (рис. 3). Спектр раствора *TMS-6P-TMS* смещен на 380 см^{-1} в “красную” область относительно спектра *6P*. В спектрах фотолюминесценции обоих соединений проявляется колебательная структура. Пики расположены при длинах волн 378 и 395 нм в случае *6P* и 382 и 399 нм в случае *TMS-6P-TMS*. Квантовый выход фотолюминесценции исследуемых веществ в ТГФ в пределах погрешности одинаков и составляет $QY_{\text{фл}} = 98 \pm 2\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые представлены результаты выращивания кристаллов триметилсилильного производного *n*-сексифенила. В условиях парового физического транспорта кристаллы *6P* и *TMS-6P-TMS* формируются в виде тонких пленок длиной в несколько миллиметров. Согласно рентгенодифракционным экспериментам кристаллическая структура *TMS-6P-TMS* по типу молекулярной упаковки подобна структуре *n*-сексифенила, которую можно охарактеризовать как стопку эквивалентных мономолекулярных слоев, параллельных (001), внутри которых молекулы сложены в “паркетно-елочном” порядке. В сравнении со спектрально-люминесцентными свойствами растворов *6P* в ТГФ наличие концевых заместителей в структуре молекулы *TMS-6P-TMS* незначительно влияет на положение максимумов в спектрах поглощения и фотолюминесценции, а квантовый выход фотолюминесценции исследуе-

мых веществ приблизительно одинаков и близок к 100%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-32-90145) в части выращивания из пара кристаллов *n*-сексифенила и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части выращивания кристаллов триметилсилильного производного *n*-сексифенила с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН (проект RFMEF162119X0035). Регистрация спектров поглощения и люминесценции проведена при поддержке Минобрнауки РФ с использованием научного оборудования ЦКП "Центр исследования полимеров" ИСПМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stampfl J., Tasch S., Leising G., Scherf U. // *Synthetic Metals*. 1995. V. 71. P. 2125. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)03195-C](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)03195-C)
2. Nijegorodov N.I., Downey W.S., Danailov M.B. // *Spectrochim. Acta. A*. 2000. V. 56. P. 783. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00167-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00167-5)
3. Cordella F., Quochi F., Saba M. et al. // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 2252. <https://doi.org/10.1002/adma.200701041>
4. Yanagi H., Tamura K., Tanaka Y., Sasaki F. // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V. 5. P. 045013. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/5/4/045013>
5. Yang X., Feng X., Xin J. et al. // *Organic Electronics*. 2019. V. 64. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.10.023>
6. Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 1. С. 152. <https://doi.org/10.7868/S0023476118010150>
7. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Lyasnikova M.S. et al. // *Crystals*. 2020. V. 10. P. 363. <https://doi.org/10.3390/cryst10050363>
8. Postnikov V.A., Odarchenko Y., Iovlev A.V. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 1726. <https://doi.org/10.1021/cg401876a>
9. Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 5. С. 801. <https://doi.org/10.1134/S0023476118050247>
10. Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А. и др. // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93. № 9. С. 1362. <https://doi.org/10.1134/S0044453719090188>
11. Постников В.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 6. С. 10. <https://doi.org/10.31857/S1028096020060187>
12. Kloc Ch., Simpkins P.G., Siegrist T., Laudise R.A. // *J. Crystal Growth*. 1997. V. 182. P. 416. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00370-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00370-9)
13. Parashchuk O.D., Mannanov A.A., Konstantinov V.G. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. Iss. 21. P. 1800116. <https://doi.org/10.1002/adfm.201800116>
14. Baker K.N., Fratini A.V., Resch T. et al. // *Polymer*. 1993. V. 34. Iss. 8. P. 1571. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90313-Y](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90313-Y)
15. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии / Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 296 с.

Growth of *p*-Sexiphenyl Crystals and Its Trimethylsilyl Derivative from Vapor Phase

V. A. Postnikov^{1,*}, A. A. Kulishov¹, O. V. Borshev², E. A. Svidchenko², N. M. Surin²

¹*Federal Research Center Crystallography and Photonics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

²*Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russia*

*e-mail: postva@yandex.ru

Large single-crystal films of *p*-sexiphenyl and its derivative with terminal trimethylsilyl substituents were grown under physical vapor transport conditions. The structure of single-crystal films was studied by X-ray diffraction. In the crystals of the trimethylsilyl derivative there is a significant shift of molecular π systems relative to each other inside the (001) layers with a "herringbone" packing in comparison with the crystal structure of *p*-sexiphenyl. The optical absorption and photoluminescence spectra of the studied substances in tetrahydrofuran solutions were obtained and analyzed. The presence of $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ terminal substituents in the molecule was found to cause a slight bathochromic shift in the absorption and photoluminescence spectra of solutions.

Keywords: *p*-sexiphenyl, organic crystal growth, X-ray diffraction analysis, physical vapor transport, spectroscopy.