

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.3 + 54.02

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
((2,9-ДИБРОМДИБЕНЗО[С,PQR]ТЕТРАФЕН-7,14-ДИИЛ)БИС(ЭТИН-2,1-
ДИИЛ))БИС(ТРИИЗОПРОПИЛСИЛАНА)© 2022 г. Д. А. Жеребцов^{1,*}, В. В. Шарутин¹, С. А. Найферт¹, М. А. Полозов¹,
Ч. П. Сактхи Дхаран¹, К. Раджакумар¹¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

*E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 20.12.2021 г.

Принята к публикации 20.12.2021 г.

Описана кристаллическая структура ((2,9-дибромдобензо[с,pqr]тетрафен-7,14-диил)бис(этин-2,1-диил)бис(триизопропилсилана), а также его спектры в видимой и ИК-области и спектры фотолюминесценции. Кристаллическая структура соединения представляет собой упаковку плоских молекул, организованных в стопки благодаря π–π-взаимодействию ароматических ядер.

DOI: 10.31857/S0023476122030274

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические соединения имеют важное значение как компоненты полупроводниковых органических приборов и солнечных элементов [1–4]. Одним из перспективных полициклических соединений является ((2,9-дибромдобензо[с,pqr]тетрафен-7,14-диил)бис(этин-2,1-диил)бис(триизопропилсилан) $C_{46}H_{52}Si_2Br_2$ (**1**), отличающийся наличием устойчивых к гидролизу триизопропилсилильных групп. До настоящего времени это соединение не было описано, и его структура была неизвестна. Ближайший аналог, не содержащий атомов брома, был недавно синтезирован и исследован как компонент полевых транзисторов [1].

В работе исследована кристаллическая структура **1**, а также оптические спектры в видимой и ИК-области и спектры фотолюминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **1** синтезировали из соответствующего хинона подобно известным аналогам [1–4]. Для синтеза **1** использовали 2,9-дибромодибензо[с,pqr]тетрафен-7,14-дион $C_{24}H_{10}Br_2O_2$ (5.0 г, 0.010 ммоль) и триизопропилсилацетилен (4.0 г, 0.022 ммоль). Предварительно был синтезирован фениллитий, с помощью которого был приготовлен триизопропилсилилэтинилитий. К его раствору в тригидрофуране был добавлен хинон, после чего суспензию выдерживали течение 24 ч при

комнатной температуре с образованием винно-красного раствора. Этот раствор был восстановлен раствором $SnCl_2$ в HCl, после чего продукт экстрагировали хлороформом. Темно-красные игольчатые кристаллы **1** выращены из раствора в хлороформе при испарении растворителя. Выход составил 0.4 г, или 5%. При нагревании разлагается выше $330^\circ C$ без плавления.

Рентгеновские эксперименты выполнены на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [5]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с использованием программ ShelXS [6], ShelXL [7] и Olex2 [8].

ИК-спектр соединения **1** с использованием таблетки KBr регистрировали с помощью спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S. УФ-видимые спектры измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-2700. Процессы, происходящие с веществом при нагревании, исследовали с помощью синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter в атмосфере аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Структура расшифро-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры **1**

Эмпирическая формула	$C_{46}H_{52}Si_2Br_2$
Молекулярная масса	820.88
Температура, К	293
Сингония, пр. гр. Z	Триклинная, $P\bar{1}$, 1
$a, b, c, \text{Å}$	7.726(16), 8.176(13), 18.03(3)
α, β, γ , град	93.39(5), 91.10(8), 110.81(6)
$V, \text{Å}^3$	1061(3)
$\rho_{\text{расч.}}$, г/см ³	1.284
μ , мм ⁻¹	1.995
$F(000)$	426.0
Размер кристалла, мм	0.32 × 0.13 × 0.01
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073
2 θ , град	5.64–55
Пределы hkl	$-9 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10,$ $-23 \leq l \leq 23$
Количество рефлексов измеренных ($N1$)/независимых ($I > 2\sigma(I)$) ($N2$)/ $R_{\text{int}}, R_{\text{sigma}}$	23627/4811, 0.1110, 0.0781
Количество параметров	232
R_1/wR_2 по $N1$	0.1312/0.1818
R_1/wR_2 по $N2$	0.0587/0.1478
$S(F^2)$	1.020
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	-0.69/0.67

вана прямыми методами и уточнена в анизотропном приближении параметров смещений всех атомов, кроме водорода. Позиции атомов водорода были рассчитаны и уточнены с использованием модели наездника. Сведения о кристаллической структуре размещены в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1910782).

Плоская форма молекул **1** обусловила их стопочную упаковку (рис. 1а). Расстояние между молекулами в стопке составляет $\sim 3.535 \text{ Å}$, что несколько больше, чем расстояние между слоями графена в графите (3.35 Å). Молекулы образуют стопки благодаря перекрытию π - π -систем между ядрами (рис. 1б). Угол между осью стопки и плоскостью молекул составляет 25.6° . Изоструктур-

ный аналог без атомов брома [1] имеет близкие параметры: 3.391 Å и 23.7° . Вид по нормали к плоскости ядра (рис. 1б) выявляет относительно слабую степень перекрытия соседних ядер и, соответственно, небольшую энергию π - π -связывания между ядрами. Причиной сравнительно слабого перекрытия, очевидно, является касание триизопропильных радикалов двух соседних молекул.

ИК-спектр соединения **1** (рис. 2) выявил полосу поглощения около 2129 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям тройных связей, а также серию валентных полос поглощения алифатических C-H-связей: 2866 (оч. сильн.), 2891 (сильн.), 2926 (сильн.), 2943 (оч. сильн.) и 2957 (сильн.) см^{-1} . Другими отчетливыми полосами поглощения являются 457 (слаб.), 513 (слаб.), 559 (слаб.), 601 (слаб.), 663 (сильн.), 677 (сильн.), 741 (слаб.), 773 (оч. сильн.), 796 (слаб.), 883 (сильн.), 919 (слаб.), 970 (слаб.), 995 (средн.), 1016 (слаб.), 1062 (слаб.), 1072 (слаб.), 1111 (слаб.), 1242 (слаб.), 1366 (слаб.), 1383 (средн.), 1462 (сильн.), 1603 (слаб.) см^{-1} . Отметим, что в кристалле **1** отсутствует полоса валентных колебаний карбонильной группы около 1655 см^{-1} , наблюдаемая в исходном хиноне.

Видимые спектры поглощения **1** получены в твердом состоянии, а также в растворе в гексане (рис. 3). Интенсивность линий поглощения в растворе монотонно возрастает в ряду длин волн 446 , 476 и 507 нм (рис. 3). Эти значения близки к найденным для не содержащего атомов брома аналога в растворе в CH_2Cl_2 : 446 , 477 и 511 нм [1]. Спектр поглощения в твердом состоянии в целом подобен спектру в растворе, но хуже разрешен, можно оценить положение лишь главного максимума около 540 нм . Край поглощения находится около 577 нм , что соответствует ширине запрещенной зоны кристалла 2.15 эВ .

Спектры фотолюминесценции получены при возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 409 нм . Максимумы фотолюминесценции кристалла **1** в растворе в CHCl_3 и в твердом состоянии находятся около 562 и 654 нм соответственно (рис. 3). Максимум фотолюминесценции имеющего такое же ароматическое ядро 2,9-дибромодибензо[*c,pqr*]тетрафен-7,14-дион в растворе в ортодихлорбензоле наблюдается около 586 нм .

Синхронный термический анализ позволил определить температуру и теплоту полиморфного перехода соединения **1**: 136°C и 5.7 Дж/г (4.7 кДж/моль). Пик плавления на термограмме отсутствует, образец после охлаждения имел вид спеченных зерен. В интервале 120 – 330°C масса уменьшилась на 12.1 мас. \% , что может быть отнесено к сублимации вещества. В интервале 385 – 450°C одновременно с потерей массы (по-видимому, из-за выделения HBr и/или пропена) на-

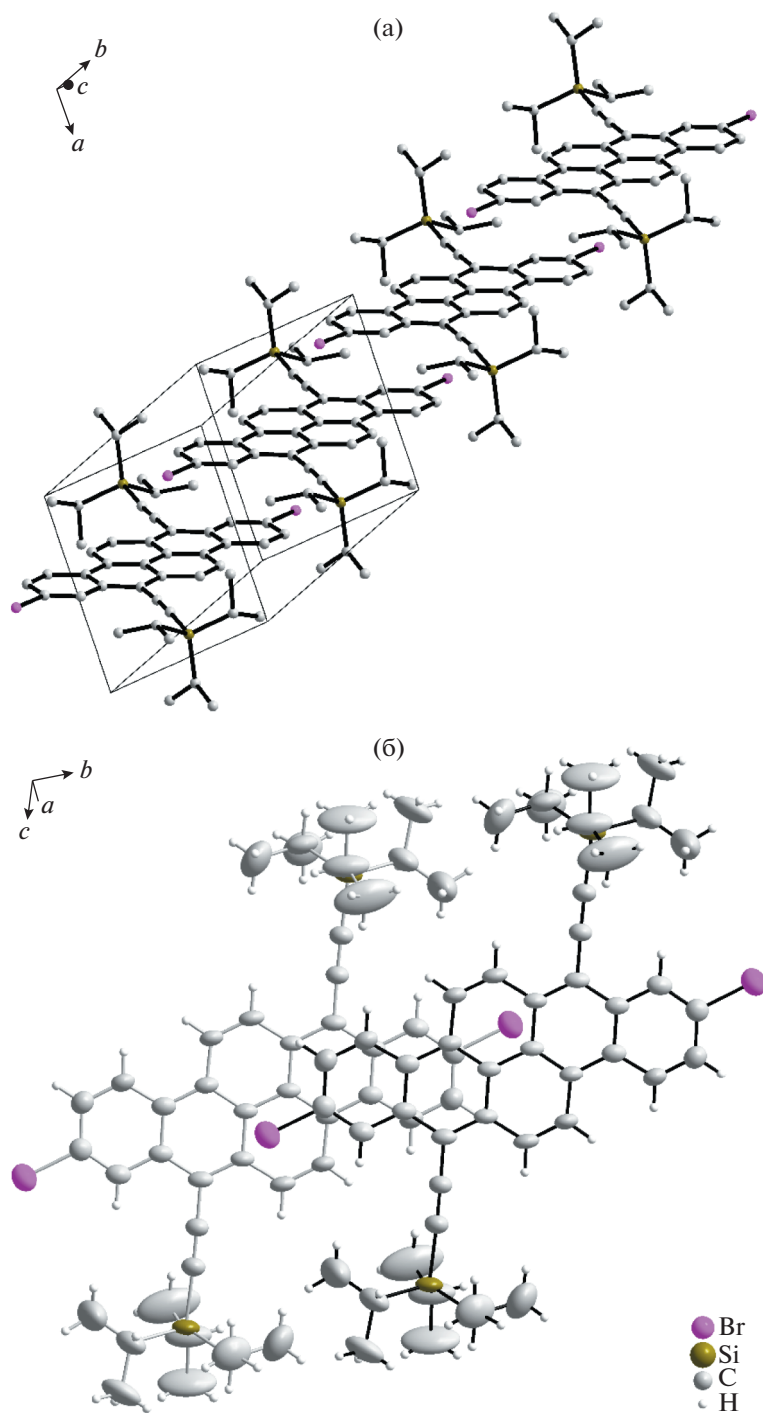
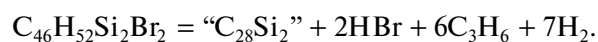


Рис. 1. Кристаллическая структура **1**: а – упаковка в стопки (атомы водорода опущены для ясности), б – вид на молекулы в стопке по нормали к плоскости ядра.

блюдается сильный экзотермический пик, который можно объяснить теплотой полимеризации в кристалле с раскрытием тройных связей. Общая потеря массы при нагревании до 990°C составила 57.2 мас. %, что близко к ожидаемой потере 52.2 мас. % согласно схеме:



Элементный анализ с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра позволил подтвердить присутствие кремния в твердом остатке после термического анализа, брутто-формула которого соответствует $\text{C}_{97.6}\text{Si}_{2.3}\text{Br}_{0.1}$. Отметим, что

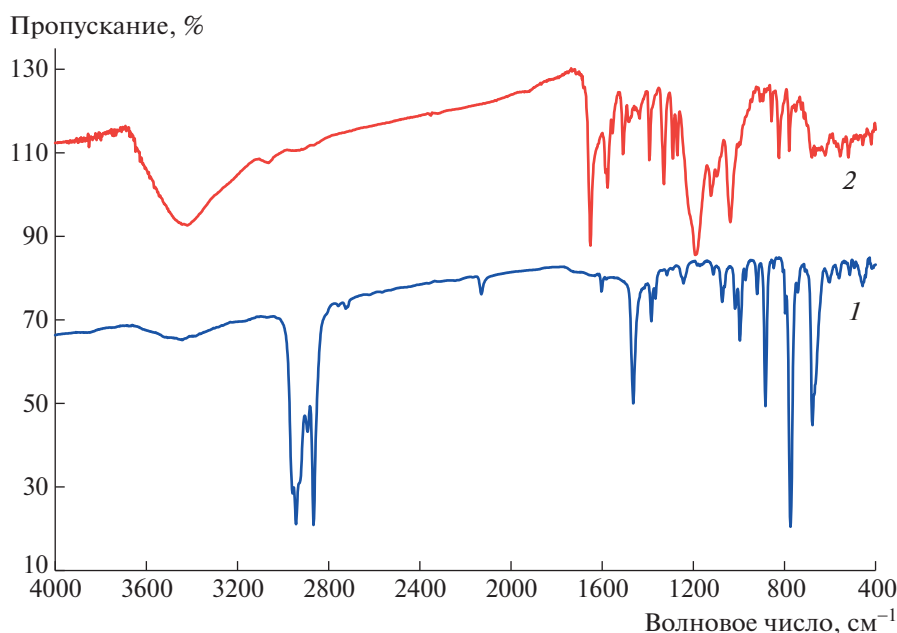


Рис. 2. ИК-спектры 1 (1) и 2,9-дибромодибензо[*c,pqr*]тетрафен-7,14-диона (2), спектр 2 смещен по ординате на 50%.

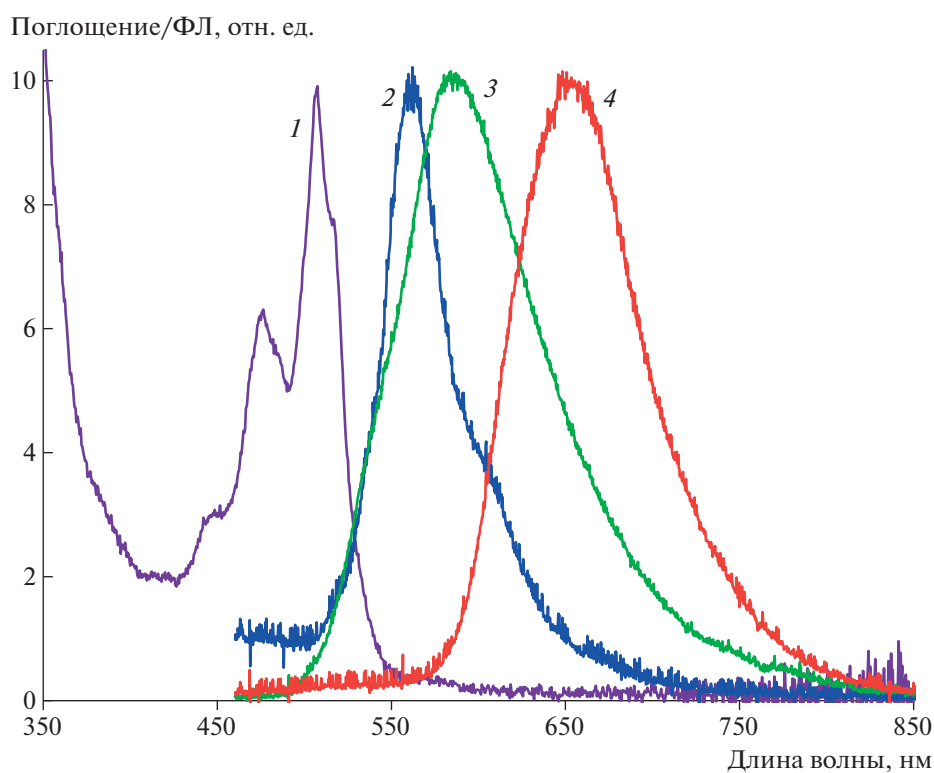


Рис. 3. Спектры кристалла 1: поглощения в растворе в гексане (1), фотолюминесценции в растворе в CHCl_3 (2), фотолюминесценции исходного хинона в растворе в ортодихлорбензоле (3), фотолюминесценции в твердом состоянии (4).

этот метод систематически завышает количество легких элементов, в данном случае — углерода.

Согласно рентгенофазовому анализу продукт является аморфным.

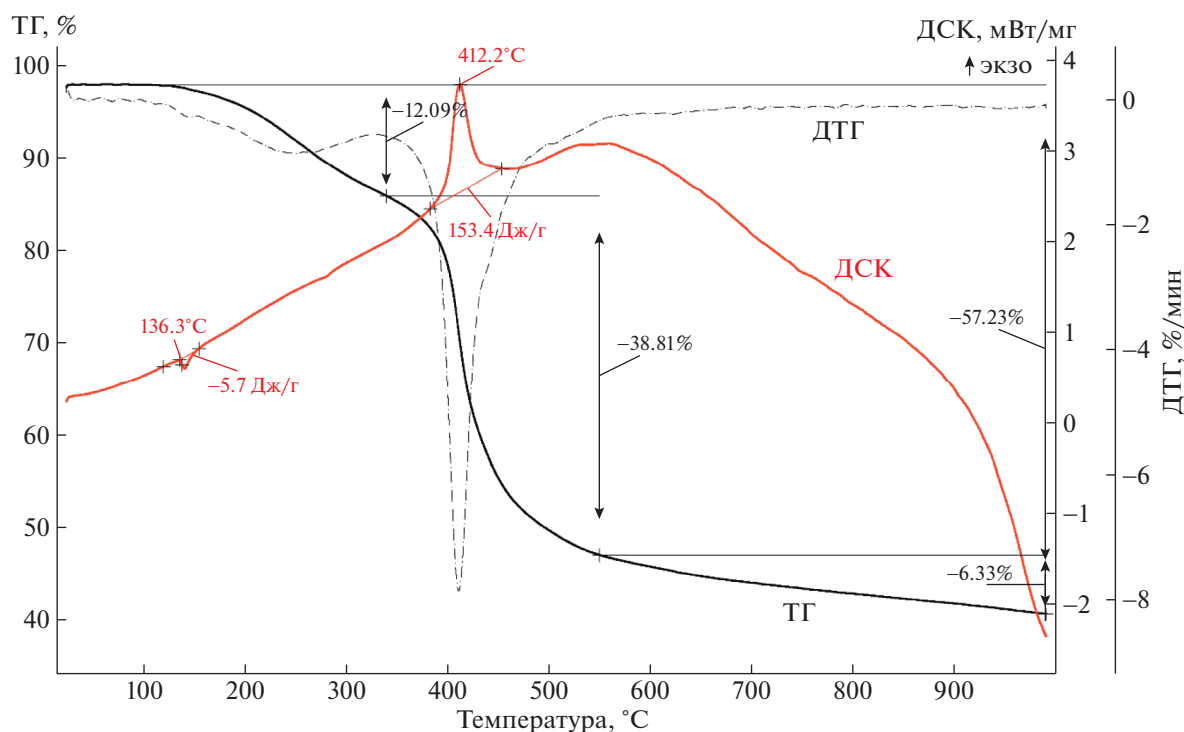


Рис. 4. Данные синхронного термического анализа соединения **1**.

Работа С.А. Найферта и М.А. Полозова выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 20-33-90094, 20-33-90095). Структурный анализ и спектроскопические исследования проведены в научно-образовательном центре “Нанотехнологии” ЮУрГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shu Y., Collis G.E., Dunn C.J. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. P. 6299.
2. *Odom S.A., Parkin S.R., Anthony J.E.* // *Org. Lett.* 2033. V. 5. № 23. P. 4245.
3. *Sirven A.M., Garbage R., Qiao Y. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. № 42. P. 15013.
4. *Winzenberg K.N., Kemppinen P., Fanchini G. et al.* // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 5701.
5. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
6. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. A.* 2008. V. 64. P. 112.
7. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. C.* 2015. V. 71. P. 3.
8. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.