

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.3 + 54.02

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
9,10-БИС(ТРИИЗОПРОПИЛСИЛИЛЭТИНИЛ)АНТРАЦЕНА© 2022 г. Д. А. Жеребцов^{1,*}, Н. В. Сомов², С. А. Найферт¹, М. А. Полозов¹,
Ч. П. Сактхи Дхаран¹, К. Раджакумар¹¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 20.12.2021 г.

Принята к публикации 23.12.2021 г.

Описана кристаллическая структура 9,10-бис(триизопропилсилилэтинил)антрацена при 100 и 295 К, а также его спектры в видимой и ИК-области, приведены данные фотолюминесценции и термического анализа. Кристаллическая структура соединения при 100 К описывается пр. гр. *Pbca* с параметрами элементарной ячейки $a = 14.841(2)$, $b = 14.207(2)$, $c = 30.765(5)$ Å, тогда как при нагревании до 295 К симметрия структуры повышается с уменьшением числа уникальных атомов углерода. При 295 К структура описывается пр. гр. *Pbcm* с параметрами $a = 15.1829(5)$, $b = 15.1981(4)$, $c = 15.1129(7)$ Å. Между двумя кристаллическими формами можно ожидать существования фазового перехода II рода в интервале 250–295 К. В структуре отсутствуют π – π -взаимодействия ароматических ядер.

DOI: 10.31857/S0023476122030286

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические соединения приобретают важное значение благодаря уникальным свойствам, позволяющим использовать их в качестве компонентов органических светодиодов [1] и транзисторов [2–5]. Одним из известных полициклических соединений является ярко флуоресцирующий 9,10-бис(триизопропилсилилэтинил)антрацен (**I**), отличающийся наличием устойчивых к гидролизу триизопропилсилильных групп. До настоящего времени была известна лишь структура низкотемпературной модификации, причем без информации о тепловых эллипсоидах [6].

В работе исследована кристаллическая структура **I** при 100 и 295 К, а также оптические спектры в видимой и ИК-области, приведены данные фотолюминесценции и термического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **I** синтезировано аналогично [1, 3, 4, 7]. Для синтеза использовали антрахинон (4.16 г, 20 ммоль) и триизопропилсилацетилен (9.2 г, 50 ммоль). Предварительно из бромбензола и лития в диэтиловом эфире был приготовлен фениллитий, с помощью которого получено литиевое производное триизопропилсилацетилена.

К его раствору в тригидрофуране (ТГФ) был добавлен раствор антрахинона в ТГФ, полученную смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре до образования оранжевого раствора. Его добавили к раствору SnCl₂ (10 мас. %) в HCl (15 мас. %), после чего оранжевый продукт экстрагировали несколькими порциями хлороформа, промыли водой и упарили на роторном испарителе. Выход составил 4.52 г, или 63%.

Монокристаллы вырастили из раствора **I** в хлороформе при испарении растворителя при 20°C в течение 4 сут. Оранжевые игольчатые кристаллы имели линейные размеры до 1 мм в длину и 0.1 мм в ширину.

Рентгеновские исследования. Структурное исследование монокристалла **I** проводили на дифрактометре Rigaku XtaLAB Pro MM003 (излучение MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å) при $T = 295$ и 100 К (фазы **1** и **2** соответственно). Структуры фаз **1** и **2** решены прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов по $|F|^2$ в анизотропном приближении тепловых параметров всех атомов, кроме водорода, с использованием программных комплексов SHELX [8] и WinGX [9]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в приближении модели наездника с длиной связи C–H, равной 0.95 Å, и $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структур фаз **1** и **2**

Фаза	1	2
Формула	$C_{36}H_{50}Si_2$	$C_{36}H_{50}Si_2$
<i>M</i>	538.94	538.94
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Ромбическая, <i>Pbcm</i> , 4	Ромбическая, <i>Pbca</i> , 8
<i>T</i> , К	295(2)	100(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	15.1829(5), 15.1981(4), 15.1129(7)	14.8406(2), 14.2073(2), 30.7647(5)
<i>V</i> , Å ³	3487.3(2)	6486.58(16)
<i>D_x</i> , г см ⁻³	1.026	1.104
μ , мм ⁻¹	0.122	0.131
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.57646, 1	0.4498, 1
<i>F</i> (000)	1176	2352
Размер кристалла, мм	0.391 × 0.255 × 0.102	0.391 × 0.255 × 0.102
Дифрактометр	Rigaku XtaLab MM003 P200K	
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073 Å	
Тип сканирования	ω	
θ , град	2.683–26.362	2.386–26.372
Пределы <i>hkl</i>	$-17 \leq h \leq 18, -18 \leq k \leq 8, -18 \leq l \leq 18$	$-8 \leq h \leq 18, -17 \leq k \leq 17, -38 \leq l \leq 34$
Количество рефлексов измеренных/независимых (<i>N</i> ₁)/с $I > 2\sigma(I)$ (<i>N</i> ₂), <i>R</i> _{int}	9149/3666/1993, 0.0276	16984/6595/5603, 0.0229
Число уточняемых параметров	222	525
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.1346/0.326	0.0476/0.1072
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂	0.088/0.2798	0.0392/0.1022
<i>S</i>	1.1	1.038
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э·Å ⁻³	-0.276/0.41	-0.274/0.446
CCDC	2105586	2105584

Спектроскопические исследования. ИК-спектр соединения **1**, диспергированного в KBr, получили с помощью спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S. Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области и спектры пропускания соединения **1** были измерены с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2700 в диапазоне длин волн 200–850 нм.

Термический анализ. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ) проводили с помощью синхронного термического анализатора Netzsch STA 449C Jupiter. Образец нагревали в корундовом тигле в атмосфере аргона со скоростью 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Сведения о кристаллических структурах депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2105584, 2105586).

Отличием структур обеих фаз соединения **1** является отсутствие π – π -взаимодействия между антраценовыми ядрами (рис. 1а) вследствие слишком большого объема триизопропилсилильной группы, препятствующей упаковке плоских ароматических ядер в стопки. Вместо этого плоскости соседних молекул ориентированы друг относительно друга под углом $\sim 70^\circ$. Данная особенность подобна особенностям структуры 7,14-бис(триэтилсилил-этинил)-добензо[*b,def*]хризена [4]. В обоих случаях между молекулами в кристалле образуются только слабые ван-дер-ваальсовы связи, что сказывается, например, на относительно низкой температуре плавления соединения **1** и его хорошей растворимости в органических растворителях.

Атомная структура фазы **2** при температуре 100 К инвариантна относительно пр. гр. *Pbca*. Нагревание до 295 К приводит к повышению симметрии структуры: группа симметрии меняется на *Pbcm*, объем элементарной ячейки уменьшается в 2 раза (табл. 1). Структурный фазовый переход обусловлен тем, что положения нескольких

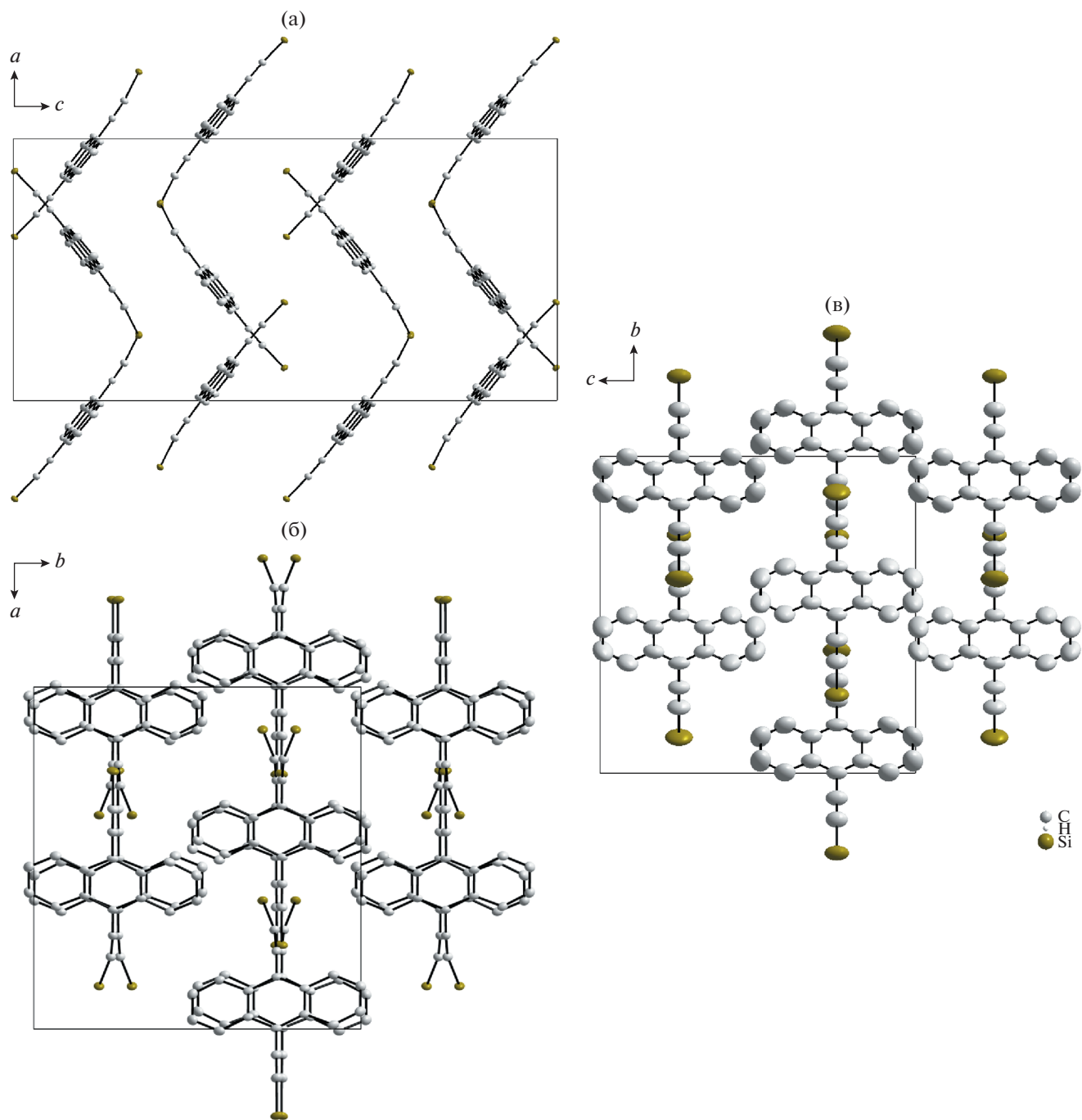


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения I при температуре 100 (а, б) и 295 К (в). Атомы водорода и изопропильные радикалы опущены для ясности.

атомов, занимающих при низких температурах общие положения (рис. 1б), становятся частными при более высоких температурах (рис. 1в). Так, два бензольных кольца антраценового ядра становятся зеркально симметричными относительно плоскости, проходящей через положения 9 и 10 антрацена. Также симметричными относительно этой плоскости становятся триизопропильные радикалы.

Опубликованные ранее результаты рентгеноструктурного анализа соединения I при температуре 250 К [6] по параметрам элементарной ячейки наиболее близки к результатам, полученным в настоящей работе при температуре 100 К (рис. 2). Можно предполагать, что температура превращения из низкотемпературной в высокотемпературную форму находится между 250 и 295 К. Данное превращение не приводит к разрушению моно-

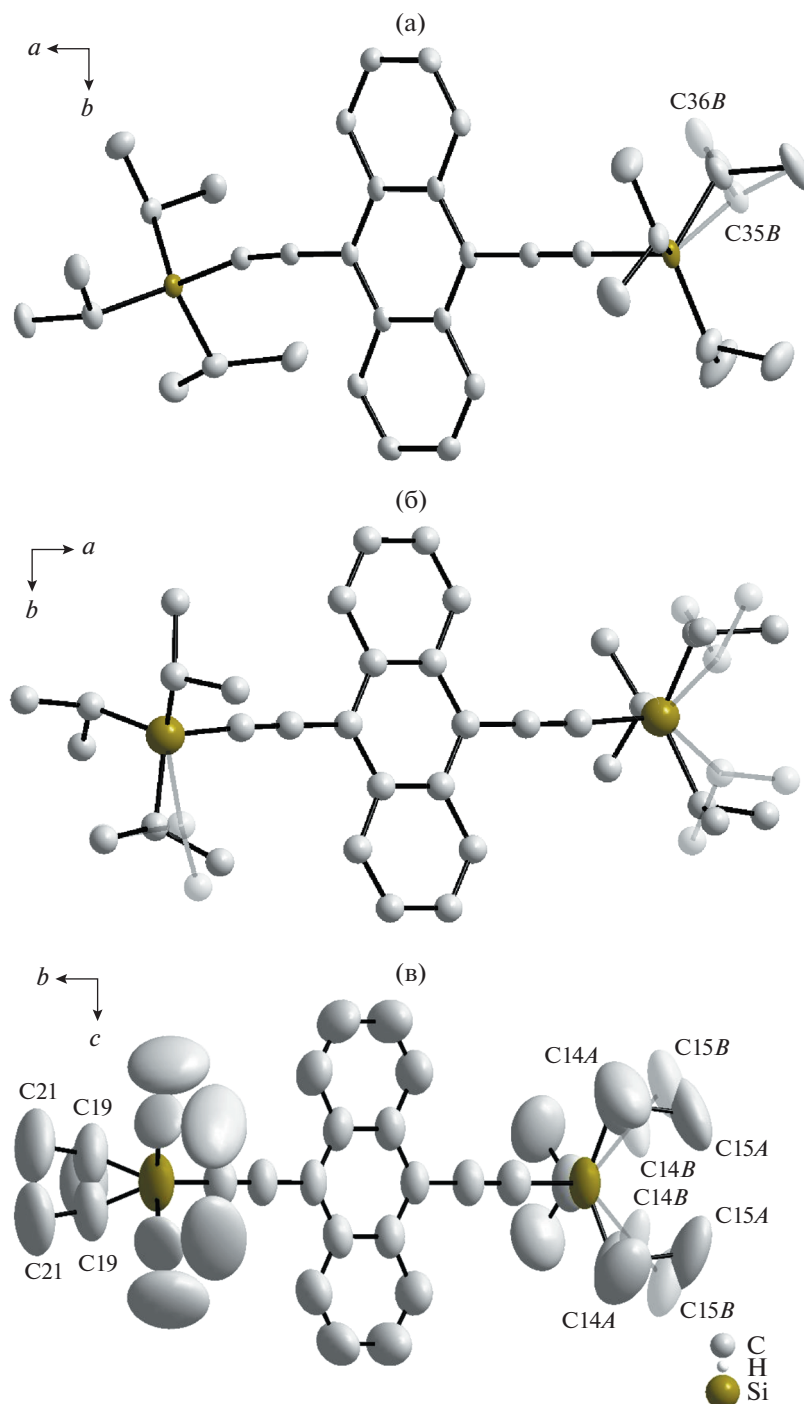


Рис. 2. Разупорядочение атомов в структуре соединения I при 100 (а), 250 [6] (б) и 295 К (в). Позиции атомов с меньшей заселенностью и соответствующие связи показаны полупрозрачными. Атомы водорода опущены для ясности. При 100 и 250 К пр. гр. *Pbca*, при 295 К – *Pbcm*.

кристалла, его можно отнести к переходу порядок–беспорядок.

В определенной ранее при 250 К структуре [6] все атомы учтены в изотропном приближении параметров смещений и сильно разупорядочены (рис. 2б). Так, позиции C17, C18, C19 и C17', C18',

C19' частично заселены в соотношении 0.847 : 0.153, а позиции C28, C29, C30, C34, C35, C36 и C28', C29', C30', C34', C35', C36' частично заселены в соотношении 0.744 : 0.256.

Атомные структуры при 100 и 295 К содержат меньше разупорядоченных позиций. В структу-

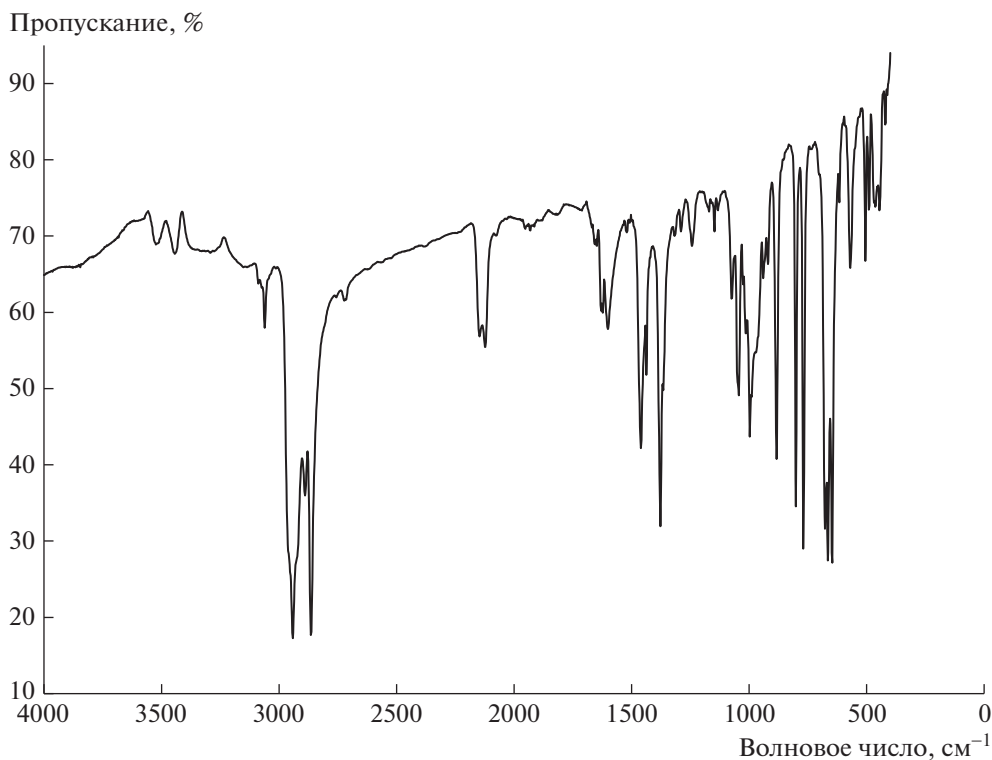


Рис. 3. ИК-спектр соединения I.

ре **1** при 295 К позиции C14A, C15A и C14B, C15B разупорядочены с соотношением заселенностей 0.59 : 0.41, позиции C19 и C21 – 0.5 : 0.5 (рис. 2в). В структуре при 100 К разупорядочены всего два атома (рис. 2а): позиции C35A, C36A и C35B, C36B частично заняты в соотношении 0.785 : 0.215.

Порошковая дифрактограмма получена с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV (излучение $\text{CuK}\alpha$) и хорошо совпадает с дифрактограммой, рассчитанной из данных для монокристалла при 295 К.

ИК-спектр соединения **1** (рис. 3) получен на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S с использованием таблеток KBr. В спектре наблюдаются две сильные полосы поглощения, относящиеся к тройным связям, а также серия полос поглощения валентных колебаний C–H-связей: алифатических 2863 (оч. сильн.), 2889 (средн.), 2922 (сильн.), 2941 (оч. сильн.), 2962 (сильн.) и ароматических 3061 см^{-1} (слаб.). Существование двух полос поглощения тройных связей согласуется с кристаллографической неидентичностью двух этильных групп. Длины двух тройных связей составляют 1.197 и 1.192 Å, что, очевидно, соответствует полосам 2122 (средн.) и 2147 см^{-1} (средн.). Кроме этих полос следует отметить ряд полос, трудно интерпретируемых: 420 (слаб.), 446 (средн.), 463 (средн.), 489 (средн.), 505 (средн.),

569 (сильн.), 615 (слаб.), 646 (оч. сильн.), 665 (оч. сильн.), 677 (оч. сильн.), 769 (оч. сильн.), 801 (оч. сильн.), 883 (сильн.), 920 (слаб.), 940 (слаб.), 968 (средн.), 997 (сильн.), 1013 (средн.), 1043 (сильн.), 1072 (средн.), 1148 (слаб.), 1242 (средн.), 1291 (слаб.), 1365 (сильн.), 1377 (оч. сильн.), 1437 (средн.), 1460 (сильн.), 1600 (средн.), 1622 (средн.), 1630 см^{-1} (средн.).

Видимый спектр кристалла **1** в диапазоне длин волн 185–850 нм получен в режиме диффузного отражения от таблетки в смеси с BaSO_4 , а также в растворе в хлороформе (рис. 4). Интенсивность линий поглощения в растворе монотонно возрастает в ряду 370.5, 390.5, 412.5 и 437.5 нм, причем у самого сильного пика есть плечо около 431.0 нм, а в области более длинных волн наблюдаются слабые уширенные пики около 471 и 504.5 нм. Спектр поглощения в твердом состоянии в целом подобен спектру в растворе, но хуже разрешен и несколько отличается по интенсивности. Можно отметить линии около 371, 393, 412, 437, 495 и 526 нм. Это хорошо совпадает с данными [2, 7]. Край поглощения находится около 624 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны кристалла 1.99 эВ.

Спектры фотолюминесценции возбуждали He–Cd-лазером с длиной волны 325 нм. Интенсивность линий фотолюминесценции быстро

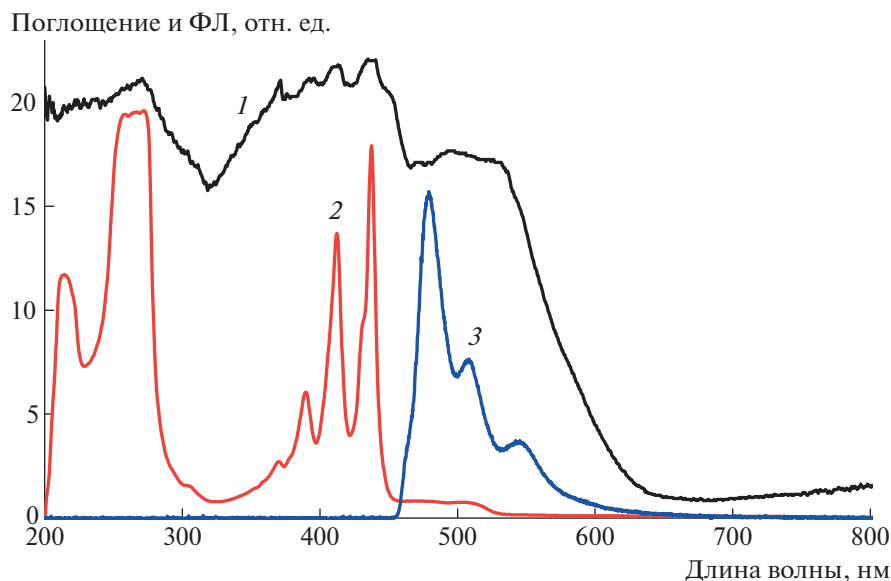


Рис. 4. Спектры соединения I: поглощения в твердом состоянии (1), поглощения в растворе в хлороформе (2), фотолюминесценции в растворе в ортодихлорбензоле (3).

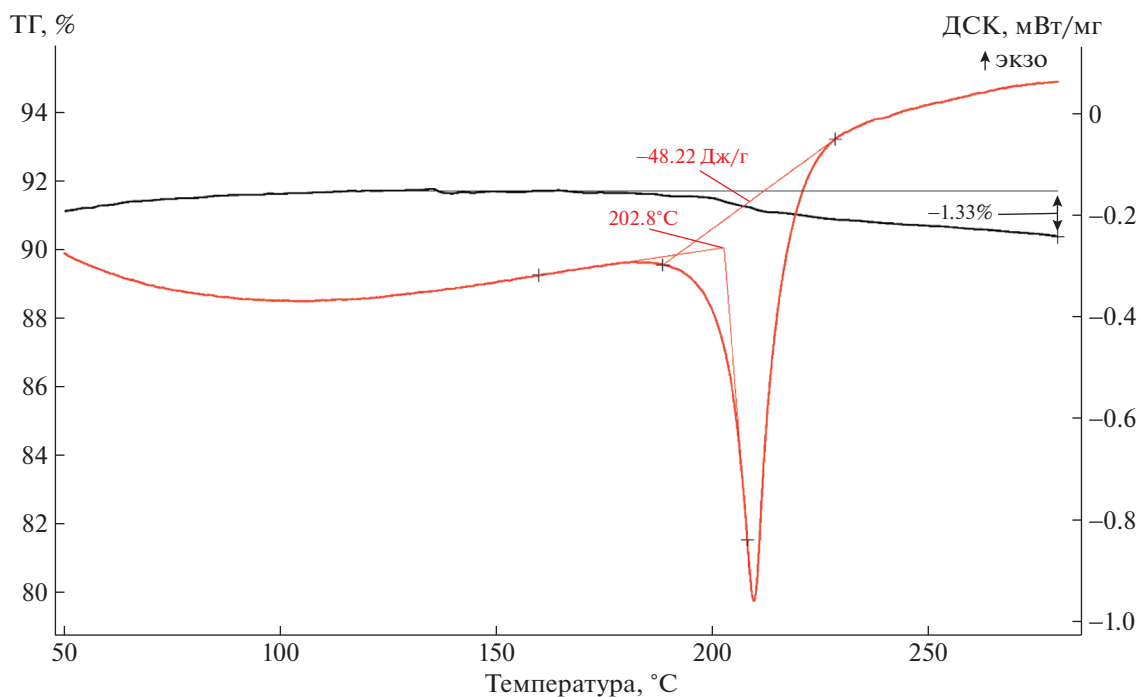


Рис. 5. Термограмма соединения I.

убывает в ряду 479, 508, 544 нм зеркально симметрично спектру поглощения (рис. 4).

На кривой ДСК соединения I не наблюдаются тепловые эффекты в твердом состоянии вплоть до плавления при 203°C (рис. 5). Теплота плавления составляет 48 или 26 кДж/моль. На кривой ТГ при 280°C выявляется потеря массы 1.3 мас. %, что свидетельствует о высокой устойчивости соединения I к термолизу и испарению как в твердом, так и в расплавленном состоянии. По литературным данным точка плавления соответствует 203–205°C [10].

Работа Н.В. Сомова выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ

(госзадание № 0729-2020-0058), С.А. Найферта и М.А. Полозова при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 20-33-90094 и 20-33-90095). Элементный и фазовый анализы и микроскопические исследования проведены в научно-образовательном центре “Нанотехнологии” ЮУрГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Odom S.A., Parkin S.R., Anthony J.E.* // *Org. Lett.* 2003. V. 5. № 23. P. 4245.
2. *Dai G., Chang J., Luo J. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 2693.
3. *Winzenberg K.N., Kemppinen P., Fanchini G. et al.* // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 5701.
4. *Shu Y., Collis G.E., Dunn C.J. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. P. 6299.
5. *Sirven A.M., Garbage R., Qiao Y. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. № 42. P. 15013.
6. *Anthony J.E., Parkin S.* 2016. CSD Private Communication. CCDC 962668.
7. *Payne M.M., Parkin S.R., Anthony J.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 8028.
8. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. A.* 2015. V. 71. P. 3.
9. *Farrugia L.J.* // *J. Appl. Cryst.* 1999. V. 32. P. 837.
10. *Jiang X., Rodríguez-Molina B., Nazarian N., Garcia-Garibay M.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 8871.