

РОСТ, СТРУКТУРА И ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ДИ-ТРЕТБУТИЛА-ПАРА-ТЕРФЕНИЛА

© 2023 г. В. А. Постников^{1,*}, Н. И. Сорокина¹, А. А. Кулишов¹, Г. А. Юрасик^{1,2},
М. С. Лясникова¹, Т. А. Сорокин¹, М. С. Скоротецкий³, О. В. Боршев³

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Центр фотохимии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

*E-mail: postva@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Представлены результаты исследования роста кристаллов производного *para*-терфенила – 4,4"-ди-трет-бутил-*para*-терфенила (tBu-3P-tBu). Методом спектрофотометрии установлена растворимость соединения в толуоле при 20°C. Впервые методами роста из растворов и парового физического транспорта получены монокристаллы tBu-3P-tBu до 1 см в длину и с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции расшифрована их структура при 85 К в триклинной пр. гр. *P*1 (*Z* = 8). Плоские прямоугольные кристаллы с наилучшими морфологическими характеристиками выращены из пара. На развитой грани таких кристаллов отмечается наличие элементарных ступеней роста высотой 1.4 нм, соответствующих молекулярным монослоям в ориентации плоскости (001). Установлено наличие полиморфного перехода при 229.2°C и мезоморфной жидкокристаллической фазы выше температуры плавления 255.6°C.

DOI: 10.31857/S0023476123010228, EDN: DQQVUI

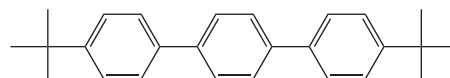
ВВЕДЕНИЕ

Среди органических линейных π -сопряженных молекул одним из наиболее эффективных сцинтилляторов, а также люминесцентным стандартом является *para*-терфенил (3P) [1–3]. В этой связи производные 3P представляют большой интерес для развития фотонных технологий на базе органических соединений. Группа циано-замещенных соединений на основе 3P в [4] предложена в качестве линейки перспективных материалов для разработки светоизлучающих диодов. Широкая серия алкильных производных *para*-терфенила, рассматриваемых в виде допантов для жидких и пластиковых сцинтилляторов, представлена в [5, 6]. Здесь наличие разветвленных концевых групп в молекулах позволяет достичь более высокой растворимости в органических растворителях и полимерной матрице, а также приводит к снижению температуры плавления. С другой стороны, наличие массивных разветвленных концевых групп в молекулах во многих случаях создает огромный барьер для получения кристаллов с высокой степенью структурного совершенства, вероятно, по этой причине множество известных производных 3P остается неис-

следованным с точки зрения роста и структуры кристаллов.

В [7] были опубликованы результаты исследования роста и структуры кристаллов триметилсилильного производного 3P – 4,4"-бис(триметилсилил)-*para*-терфенила – характеризующегося триклинной симметрией $P\bar{1}$ (*Z* = 2) и хорошо кристаллизующегося из растворов в виде пластинок сантиметрового масштаба. В сравнении с исходным *para*-терфенилом наличие в составе молекулы разветвленных концевых групп Si(CH₃)₃ приводит к изменению характера упаковки и разрушению структуры кристалла, что влечет за собой снижение плотности, увеличение растворимости и несколько затрагивает оптико-люминесцентные свойства [7].

В настоящей работе впервые представлены результаты исследований растворимости, роста и структуры кристаллов производного *para*-терфенила с концевыми третбутильными заместителями – 4,4"-ди-третбутила-*para*-терфенила (tBu-3P-tBu)



Согласно [6, 8] кристаллические пленки tBu-3P-tBu характеризуются большим стоксовым сдвигом (7932 см^{-1}) и высоким квантовым выходом фотолюминесценции (40%); максимумы в спектрах поглощения и люминесценции 277 и 355 нм соответственно [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Синтез tBu-3P-tBu был осуществлен по схеме [6]. В качестве растворителей использовали толуол (ОСЧ), бензол (ЧДА) и бензиловый спирт (ЧДА), осадителей – изопропанол (ЧДА) и бутанол-1 (ЧДА). В качестве инертного газа-носителя использовали азот марки 6.0 (НИИ КМ, Москва).

Исследование растворимости. Концентрацию насыщенного раствора tBu-3P-tBu в толуоле при 20°C измеряли спектрофотометрическим методом [9]. Оптическую плотность tBu-3P-tBu в толуоле в единицах коэффициента экстинкции определяли по спектрам поглощения шести растворов с концентрациями от 2.5 до 30 мкМ. При приготовлении растворов для определения масс навесок и растворителя использовали аналитические весы OHAUS Discovery DV215CD (точность измерения $\pm 0.0003 \text{ г}$). Насыщенный раствор получали путем фильтрования через политетрафторэтиленовый фильтр (диаметр пор 0.22 мкм) раствора, находящегося в равновесии с кристаллическим осадком после его выдержки в течение суток над выпавшими кристаллами. Насыщенный раствор разбавляли в известное число раз и измеряли его оптическую плотность на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения. Разбавление проводили до концентраций, соответствующих линейному участку зависимости оптической плотности от концентрации (оптическая плотность раствора не превышала 0.5 в максимуме поглощения). Спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC в стандартных кварцевых кюветах толщиной 10 мм. Коэффициент экстинкции рассчитывали по данным, полученным для разбавленного раствора с известной массовой концентрацией.

Рост кристаллов. Для получения кристаллических пленок tBu-3P-tBu применили хорошо зарекомендовавший себя метод роста из раствора “растворитель–осадитель” [7, 10], а также медленное изотермическое упаривание растворителя при комнатной температуре. Камеру с подготовленными растворами tBu-3P-tBu выдерживали в термостате при комнатной температуре. По окончании ростового периода с поверхности раствора и со дна ростового сосуда кристаллические пленки извлекали металлической сеточкой. Бензиловый спирт в отличие от остальных растворителей является существенно более вязкой жидкостью, и

его наличие в растворе замедляет темп роста кристаллов, что может способствовать улучшению их морфологического качества [7]. Также монокристаллические пленки tBu-3P-tBu выращивали методом парового физического транспорта (ПФТ) [11]. В установке ПФТ ростовая печь выполнена из двух коаксиальных кварцевых труб с диаметром внутренней трубы 22 мм и длиной 60 см, на которую намотана нагревательная проволока с неоднородной плотностью витков, обеспечивающей градиентное тепловое поле в зоне возгонки и сублимации вещества. Для выращивания кристаллов была использована кварцевая труба с внутренним диаметром 19 мм, через которую в течение эксперимента продувался азот со скоростью 0.4 л/ч. Контроль расхода газа через зону роста осуществляли с помощью контроллера-расходомера EL-FLOW Prestige FG-200CV (Bronkhorst, Нидерланды). Управление тепловым режимом осуществляли с помощью термоконтроллера Термодат-17Е6 (Системы контроля, Пермь), точность поддержания температуры $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Температуру в зоне источника вещества в серии экспериментов варьировали от 200 до 230°C .

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Тепловые свойства кристаллов исследовали в диапазоне температур $30\text{--}360^\circ\text{C}$ методом синхронного термического анализа; одновременно измеряли тепловой поток (ДСК) и потерю массы образцом (ТГА) на термоаналитическом комплексе STANetzsch 449 F1. Эксперименты проводили на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого аргона (70 мл/мин) при скорости нагревания 10 К/мин .

Микроскопия. Форму кристаллов и их поверхностную микроморфологию исследовали с помощью оптического конфокального микроскопа LEXT OLS3100 (Olympus, Япония) и атомно-люминесцентного микроскопа (АСМ) NTEGRA (NT-MDT, Россия) в контактном режиме (зонды серии frC01 с жесткостью кантилевера 0.03 Н/м , радиусом закругления иглы – не более 25 нм), откалиброванного в горизонтальной плоскости по образцу TGZ1 (NT-MDT). Калибровку измерений по z-координате выполняли по элементарным ступеням на базальной грани кристалла калиевой слюды, сформированным с помощью обработки его “свежего” скола в 50%-ном водном растворе плавиковой кислоты [12]. Полученные топограммы обрабатывали и анализировали с помощью программы Gwyddion [13]. Толщину пластинчатых кристаллов определяли с помощью микроскопа Olympus LEXTOLS3100 в конфокальном режиме. Политермический микроскопический анализ фазового поведения кристаллических образцов tBu-3P-tBu в ходе нагрева выполнен в режиме *in situ* на поляризационном микроскопе Carl Zeiss Jenavert в проходящих лучах при скре-

шенных поляризаторах с использованием термостатика Linkam LTS420. Нагрев образцов проводили в потоке азота.

Рентгеновская дифракция. Интенсивности дифракционных отражений от монокристалла tBu-3P-tBu размером не более 0.3 мм измеряли при температуре 85 К на рентгеновском дифрактометре Xcalibur Eos S2 (Rigaku Oxford Diffraction). Экспериментальные данные обработаны с помощью программы CrysAlisPro [14]. Программа Jana2006 [15] использована для поиска и уточнения параметров структурной модели. Координаты атомов углерода найдены методом “charge flipping” по программе Superflip [16] и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. Координаты атомов водорода зафиксированы в модели геометрически.

Спектр рентгенодифракционного отражения от поверхности развитой грани наиболее крупных пластинчатых монокристаллов также получен при комнатной температуре на порошковом рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$. Скорость записи 2 град/мин. Предварительно образцы пленок были приклеены на кварцевую подложку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость. На рис. 1 представлен спектр поглощения tBu-3P-tBu в толуоле в единицах коэффициента экстинкции в области малых оптических плотностей толуола, имеющий форму функции Гаусса. Коэффициент экстинкции tBu-3P-tBu в максимуме (288 нм) составляет $\epsilon_{\text{max}} = 35800 \pm 500 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Установленная по линейной зависимости оптической плотности растворов концентрация насыщенного раствора составила $6.7 \pm 0.5 \text{ г/л}$, что несколько ниже, чем у пара-терфенила (8.5 г/л) [17].

Рост кристаллов. Характеристики роста кристаллов tBu-3P-tBu из растворов приведены в табл. 1. Из растворов толуола в атмосфере насыщенных паров осадителя – изопропанола формировалось большое количество плоских кристаллов с низким морфологическим качеством (отсутствие правильной формы и огранки, наличие

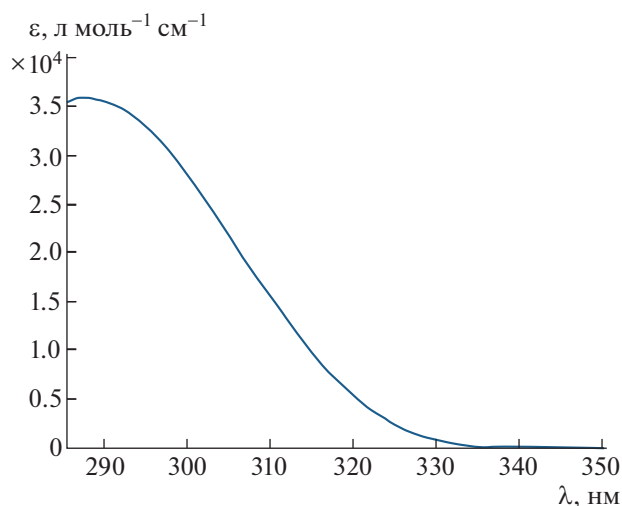


Рис. 1. Спектр поглощения tBu-3P-tBu в толуоле в единицах коэффициента экстинкции.

множественных сростков, трещин и др. дефектов). Как правило, на поверхности раствора формировались агрегаты из сросшихся плоских кристаллов. Например, на рис. 2а представлено несколько таких агрегатов, выращенных в течение 19 сут. Отдельные кристаллы, входящие в сростки, имеют прямоугольную форму, наиболее крупный из них достигает в длину 11 мм (рис. 2а).

При выращивании из комбинированных растворов с добавлением бензилового спирта удалось получить кристаллы с наилучшим морфологическим качеством. Наличие бензилового спирта, с одной стороны, приводит к увеличению вязкости раствора, а с другой – снижает растворимость tBu-3P-tBu. В данных условиях по окончании ростовых экспериментов наряду со сросшимися кристаллами можно было наблюдать кристаллы правильной прямоугольной формы как на границе жидкость–пар, так и на дне ростового сосуда. В качестве примера на рис. 2б приведена группа кристаллов, выращенных в течение двух недель из раствора бензола и бензилового спирта в соотношении 3 : 5 в ходе медленного изотермического упаривания растворителей. В данных условиях получены образцы толщиной до 150 мкм и длиной до 6 мм. На рис. 2в представ-

Таблица 1. Параметры роста из растворов кристаллов tBu-3P-tBu при 22°C

Растворитель	Осадитель	C_n , г/л	T , сут	L_m , мм	H_m , мкм	V_L , мкм/ч
Толуол	Изопропанол	7.3	19	11	65	12
Бензол/бензиловый спирт (1 : 1)	Бутанол-1	3.0	7	2	55	12
Толуол/бензиловый спирт (4 : 5)	Изопропанол	3.0	7	3	48	18
Бензол/бензиловый спирт (3 : 5)	Медленное испарение	2.6	14	5	143	15

Примечание. C_n – начальная концентрация раствора, T – период роста, L_m и H_m – соответственно максимальные длина и толщина кристаллов в опыте, $V_L = H_m/T$ – средняя тангенциальная скорость роста.

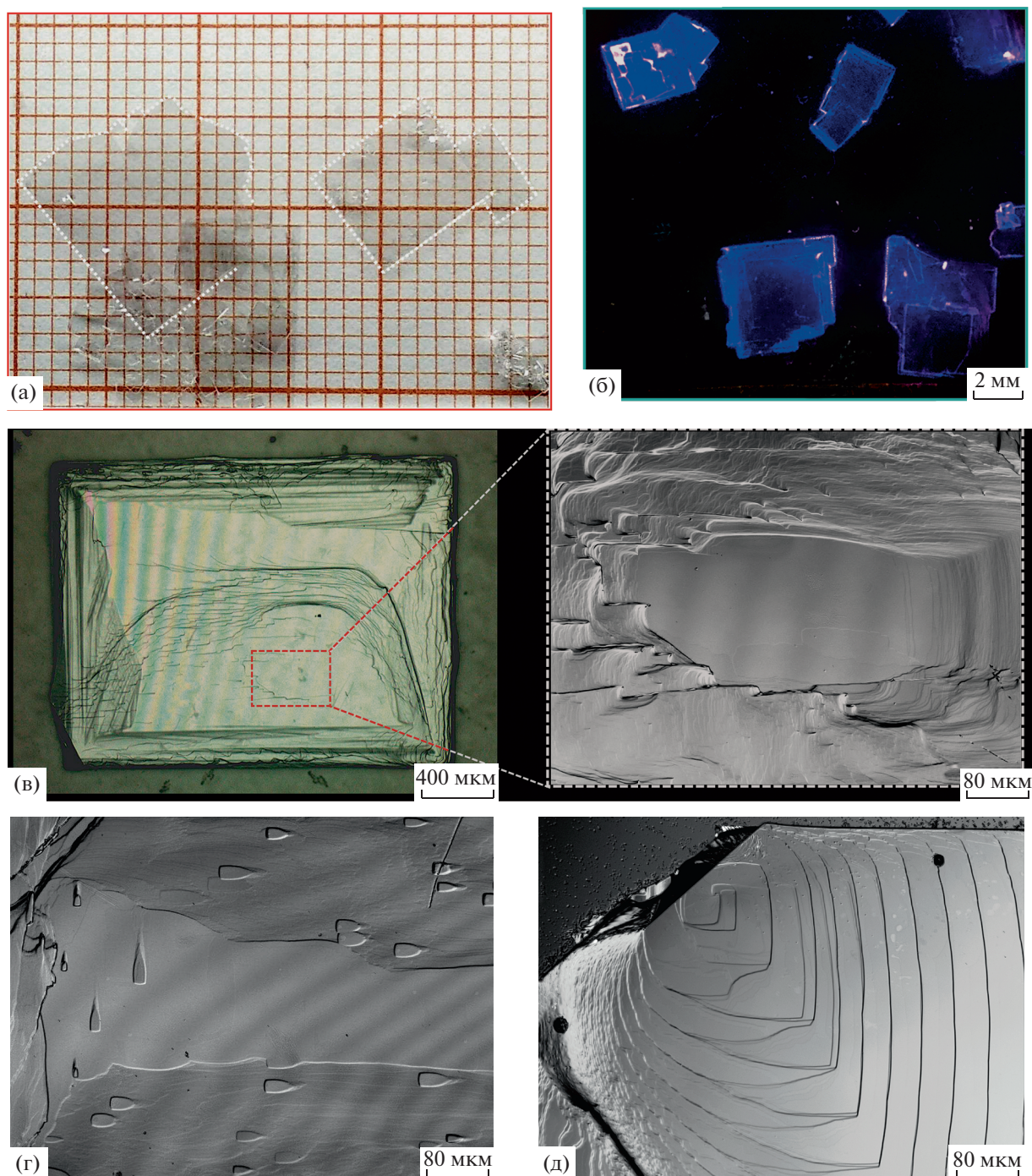


Рис. 2. Кристаллы tBu-3P-tBu, выращенные из растворов толуол–изопропанол (19 сут) (а), бензол–бензиловый спирт (3 : 5) (14 сут) (б); оптическое изображение кристалла прямоугольной формы, выращенного в объеме раствора, и увеличенное конфокальное изображение выделенного на нем участка поверхности (справа) (в); конфокальное изображение участка развитой грани (001) кристалла с островками (г) и участка поверхности (001) с дислокационной спиралью роста (д).

лено оптическое микроизображение в отраженных лучах кристалла толщиной ~ 60 мкм. Форма кристалла близка к усеченной пирамиде с прямоугольным основанием. Поверхностная микроморфология данного кристалла развитая с наличием множества макроступеней роста. На верхней грани кристалла можно наблюдать и участки

с гладкой поверхностью, как, например, представлено на увеличенном конфокальном изображении справа. В данном случае можно видеть гладкое плато размером $\sim 350 \times 200$ мкм.

На многих кристаллах наблюдается множество ориентированных вдоль направления боковых граней продолговатых наростов длиной до 50 мкм

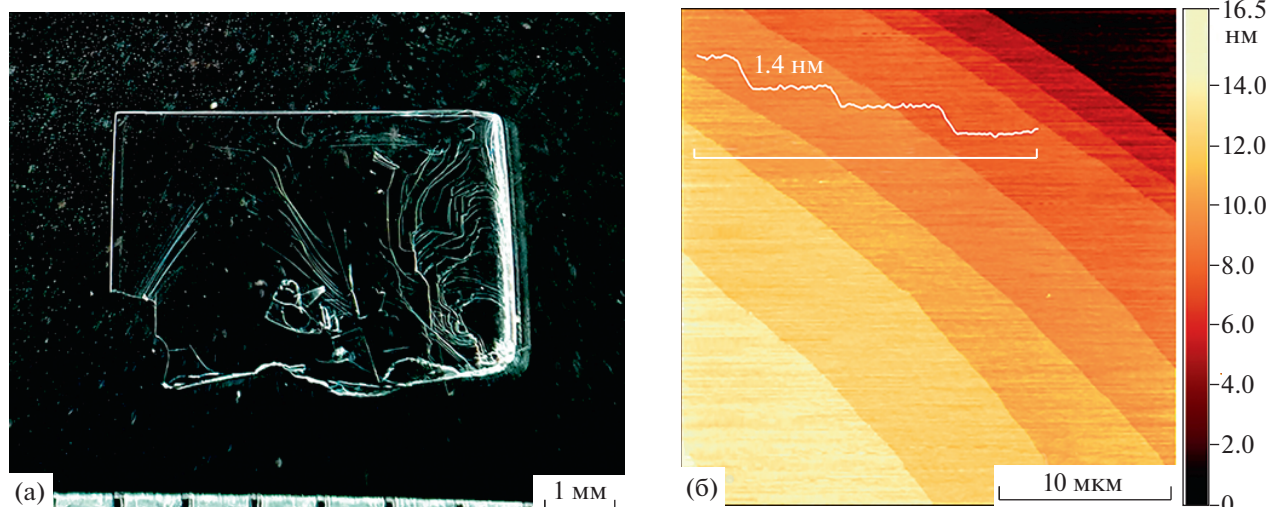


Рис. 3. Кристалл tBu-3P-tBu, выращенный из пара за 72 ч (а), и АСМ-топографическое изображение участка его поверхности (б).

и высотой до 200 нм (рис. 2г). Наличие таких островковых структур, предположительно, может быть связано с осаждением из раствора примесной фазы – более длинных молекул, являющихся побочным продуктом реакции синтеза tBu-3P-tBu. Подобная особенность наблюдалась при исследовании роста кристаллов триметилсилильной производной *para*-терфенила [7].

На поверхности некоторых кристаллов в конфокальном режиме отчетливо видны дислокационные спирали роста (рис. 2д).

В условиях ПФТ монокристаллы tBu-3P-tBu длиной от 5 до 10 мм можно вырастить в течение 2–3 сут при температуре 230°C в окрестности источника с веществом. На рис. 3а представлен один из наиболее крупных образцов длиной 6 мм и толщиной ~25 мкм, выращенный в течение 72 ч. Полученные в данных условиях кристаллы нередко имеют неправильную форму с округлыми боковыми сторонами, однако поверхность их развитой грани в сравнении с растворными кристаллами менее шероховатая с наличием значительной доли гладких участков. Например, на рис. 3б представлена атомно-силовая топограмма участка поверхности кристалла. На изображении отчетливо видна серия элементарных ступеней роста высотой 1.4 нм.

ДСК и ТГА. Для исследования поведения вещества при нагреве использовали перекристаллизованный из раствора толуола кристаллический осадок. Кривые ДСК и ТГА образца tBu-3P-tBu с начальной массой 6.2 мг представлены на рис. 4. В процессе нагрева на кривой ДСК при $T_r = 229.2^\circ\text{C}$ сначала наблюдается малый эндотермический пик с тепловым эффектом величиной $\Delta H_r = 4.8$ кДж/моль (молярная масса $M = 342.53$ г/моль), по-видимому, связанный с по-

лиморфным переходом в высокотемпературную кристаллическую фазу. Затем при $T_m = 255.6^\circ\text{C}$ имеет место большой эндотермический пик, характеризующий процесс плавления с молярной энтальпией $\Delta H_m = 46.5$ кДж/моль. После расплавления при текущей скорости нагрева наблюдается интенсивная потеря вещества за счет испарения, так что при перегреве до 360°C и последующем охлаждении остается менее 10% от первоначальной массы образца. В сравнении с фазовым поведением *para*-терфенила tBu-3P-tBu проявляет более высокую устойчивость к потере вещества при нагреве выше 200°C [7].

Поляризационный политермический фазовый анализ. Ранее параметры плавления tBu-3P-tBu были исследованы методом ДСК [6], установлена температура плавления $T_m = 255^\circ\text{C}$, что согласуется с полученными в настоящей работе результатами. Также в [6] приведены сведения о существовании жидко-кристаллической мезофазы в ин-

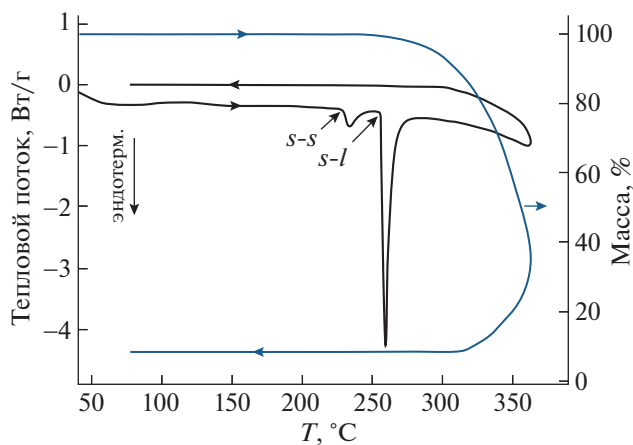


Рис. 4. Кривые ДСК и ТГА tBu-3P-tBu.

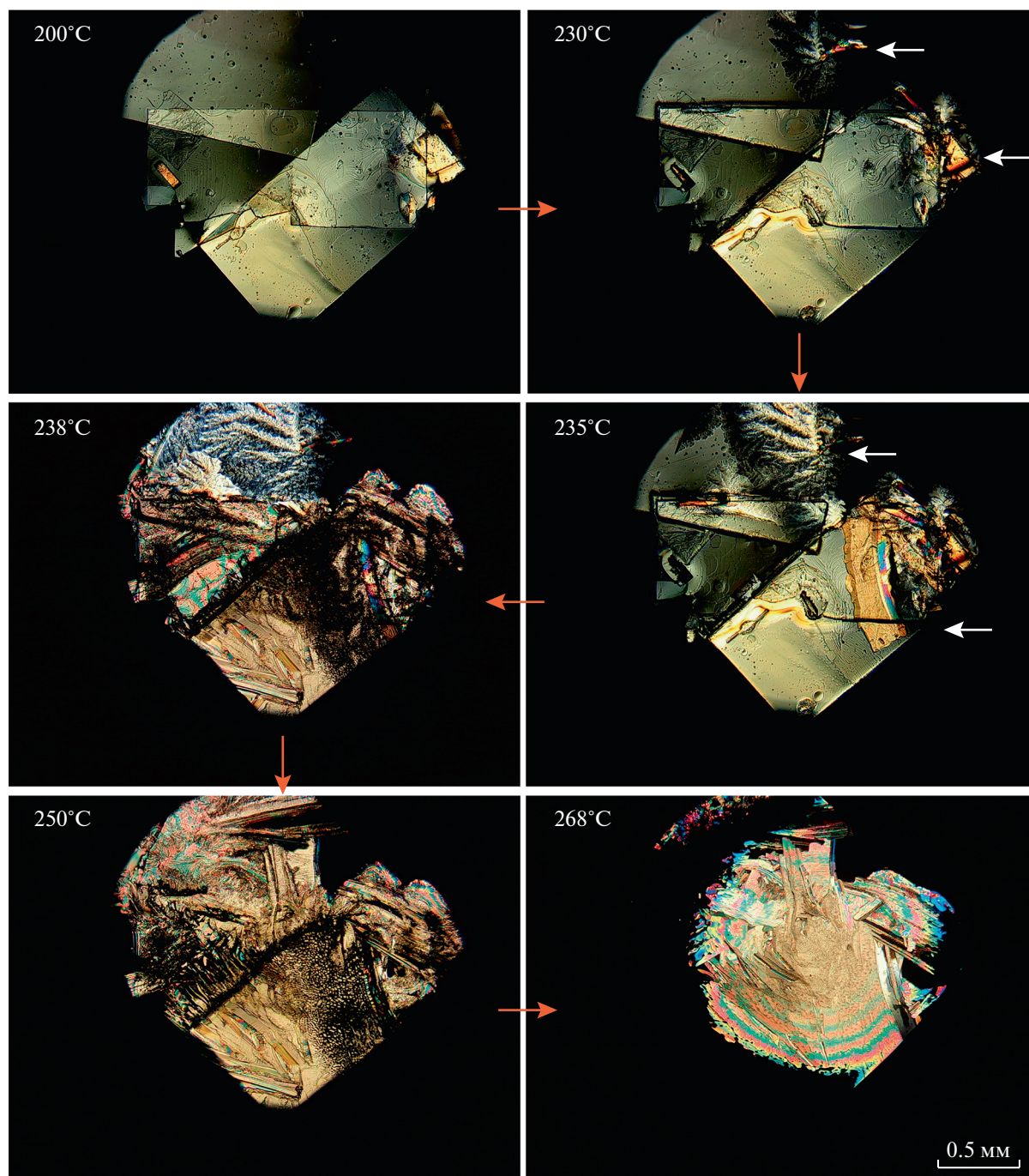


Рис. 5. Ряд последовательных изображений в скрещенных поляризаторах кристалла tBu-3P-tBu, выращенного из раствора, при температурах ниже и выше точки плавления.

тервале температур 245–255°C, т.е. ниже установленной точки плавления. Судя по полученным нами результатам, в фазе нагрева малый пик перед большим пиком плавления в [6] был неверно идентифицирован. Данный эндотермический эффект соответствует полиморфному переходу в высокотемпературную кристаллическую модификацию, а при дальнейшем нагреве при плавлении наблюдается переход в жидкокристаллическую мезофазу.

Для уточнения фазового состояния в области температур, отмеченных в ходе ДСК исследований (рис. 4), использовали метод поляризационного политепического анализа. Рассмотрим ряд последовательных изображений в скрещенных поляризаторах при различных температурах кристаллов tBu-3P-tBu, выращенных из смеси растворов толуола и бензилового спирта (рис. 5). В районе 230°C в кристаллах наблюдается появление новой фазы (более светлая область справа),



Рис. 6. Изменение интенсивности поляризованного света при прохождении через грань (001) монокристалла tBu-3P-tBu при различных положениях относительно скрещенных поляризаторов (при переходе слева направо кристалл поворачивается на 45° по часовой стрелке).

которая растет в направлении, указанном белыми стрелками. При 238°C переход образца в высокотемпературную модификацию практически полностью завершился, что согласуется с данными ДСК (рис. 4). Перед плавлением (238 и 250°C) углы кристаллов округляются. При расплавлении вещество переходит в мезоморфную жидкокристаллическую фазу, о чем свидетельствует наличие характерной цветной текстуры (268°C), при дальнейшем нагреве наблюдается переход в изотропное состояние.

При вращении небольших ($d < 0.5$ мм) монокристаллов tBu-3P-tBu в плоскости предметного столика в скрещенных поляризаторах практически не наблюдается изменения интенсивности поляризованного света, прошедшего через плоскую грань (001) кристаллов (рис. 6). Данный эффект, судя по всему, говорит о наличии циркулярной поляризации света в отличие от кристаллов 3P и его триметилсилильного производного, обнаруживающих линейную поляризацию при просвечивании по нормали к развитой грани.

Кристаллическая структура и морфология кристаллов. Основные кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структуры (при температуре 85 К) монокристалла tBu-3P-tBu, выращенного из раствора, приведены в табл. 2. При нагреве до комнатной температуры наличия полиморфных переходов не выявлено, но при этом отмечен значительный рост степени беспорядка в ориентации фенильных и третбутильных групп в составе молекулы. Информация об исследованной структуре депонирована в Кембриджском банке данных органических структур (CSD № CCDC2210825).

Уточнение структурных параметров монокристалла tBu-3P-tBu проведено в изотропном приближении тепловых смещений атомов углерода в рамках пр. гр. $P1$ ($Z = 8$). Элементарная ячейка решетки триклинной модификации монокристалла содержит 208 независимых атомов углерода и 244 атома водорода. Модель структуры показана на рис. 7. Кристаллы tBu-3P-tBu сформированы

из плотно упакованных мономолекулярных слоев (монослоев), параллельных плоскости (001), толщина которых $d_{001} = 1.43$ нм. На рис. 7а представлен вид элементарной ячейки кристалла. Ближайшие монослои в направлении [001] не эквивалентны по трансляционной симметрии, а развернуты друг относительно друга приблизи-

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристаллов tBu-3P-tBu

Химическая формула	$C_{26}H_{30}$
Пр. гр.	$P1$
Z	8
T, K	85
$a, b, c, \text{Å}$	11.7661(4), 11.7823(4), 28.800(1)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град}$	90.020(3), 95.717(3), 89.973(3)
$V, \text{Å}^3$	3972.8(2)
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK_{α} ; 0.71069
$D_0, \text{г/см}^3$	1.1454
Дифрактометр	XcaliburS
Тип сканирования	ω
Размер образца, мм	0.3
$\theta_{\text{max}}, \text{град}$	38.69
Пределы h, k, l	$-20 \leq h \leq 18, -20 \leq k \leq 18, -50 \leq l \leq 42$
Число отражений: измеренных/независимых, $R_{\text{уср}}/c I > 3\sigma(I)$	84872/23234, 0.050/8236
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	833
R/wR	0.056/0.054
S	1.74
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	-0.37/0.51

Примечание. D_0 – рентгенографическая плотность.

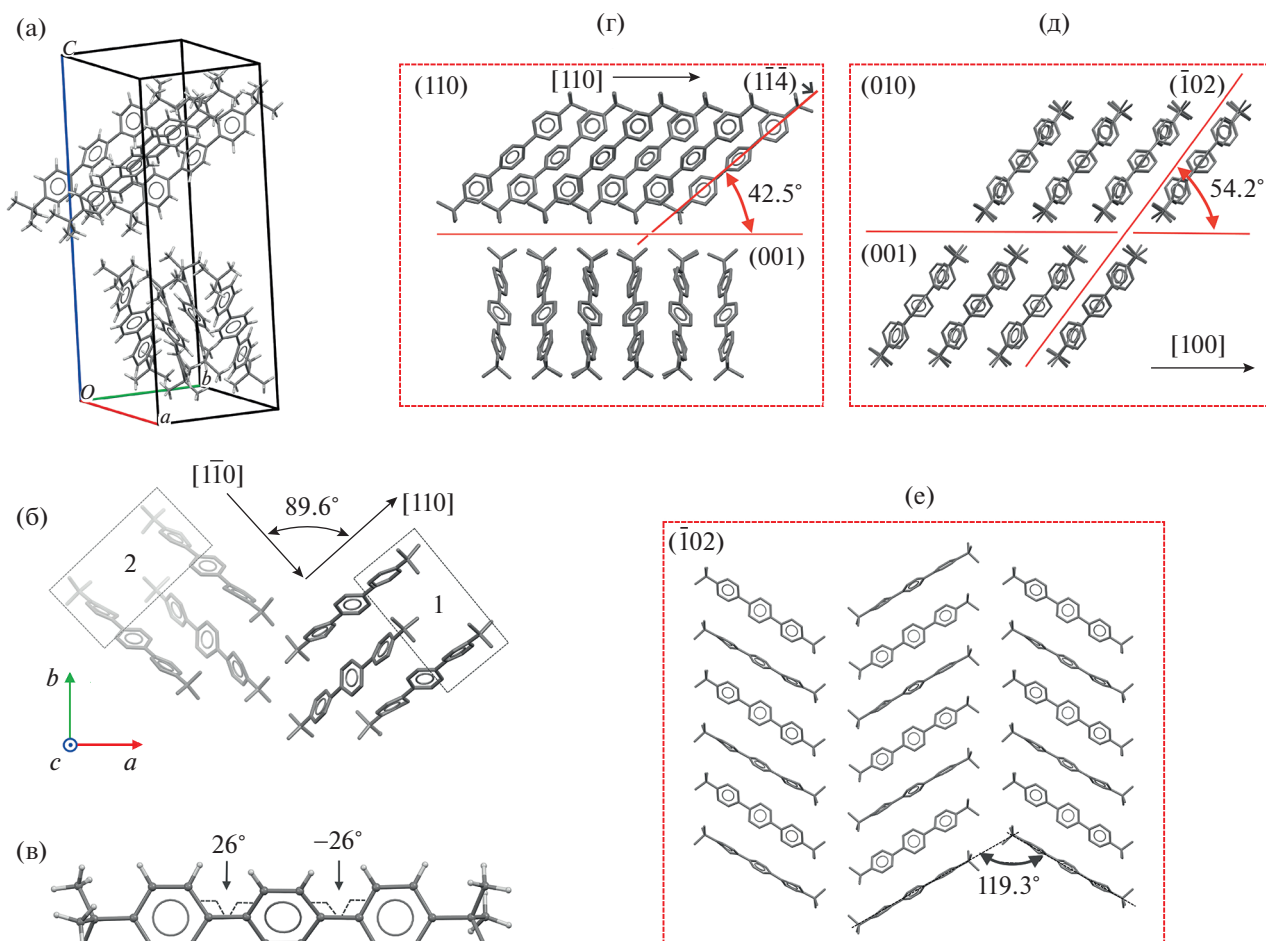


Рис. 7. Структура кристалла tBu-3P-tBu при 85 K: а – вид элементарной ячейки; б – проекция структуры на плоскость (001) (1 и 2 – молекулы в верхнем и нижнем слоях соответственно); в – конформация молекулы в элементарной ячейке с указанием торсионных углов между фенильными группами; проекции структуры на плоскости (110) (г), (010) (д) и $(\bar{1}02)$ (е).

тельно на 90° (рис. 7б). Внутри отдельного монослоя проекции осей молекул на плоскость (001) выстроены в одном направлении: либо вдоль [110], либо $[1\bar{1}0]$ (рис. 7б). Таким образом, плоские кристаллы представляют собой стопку плоскопараллельных слоев толщиной d_{001} в направлении [001] с чередующейся кристаллографической ориентацией. Возвращаясь к результатам атомно-силовой микроскопии, можно заключить, что установленное значение высоты элементарной ступени роста (рис. 3б) соответствует толщине монослоя d_{001} .

Конформация молекулы tBu-3P-tBu в кристалле неплоская (рис. 7в). В значениях торсионных углов φ_{ij} между фенильными группами молекул наблюдается статистический разброс. В рамках элементарной ячейки $\varphi_{ij} = 26^\circ \pm 8^\circ$ (рис. 7в).

Наклон оси молекулы к плоскости монослоя (001) составляет 42.5° . Данный угол определяется из проекции структуры на плоскость (110) как

угол между плоскостями (001) и $(1\bar{1}4)$ (рис. 7г, верхний фрагмент монослоя).

В проекции структуры на плоскость (010) (рис. 7д) можно выделить плоскость $(\bar{1}02)$, относительно которой оси всех молекул в кристалле ориентированы параллельно. Внутри плоскопараллельных монослоев в плоскости $(\bar{1}02)$ молекулы упакованы в “паркетно-елочном” порядке с углом укладки 119.3° (рис. 7е). В плоскости $(\bar{1}02)$ монослои сдвинуты друг относительно друга и угол сдвига, 54.2° , определяется как угол между плоскостями $(\bar{1}02)$ и (001) (рис. 7д).

Совокупность чередующихся монослоев в плоскости (001), развернутых друг относительно друга приблизительно на 90° , представляет тип слоистой структуры, состоящей из двух подсистем плотноупакованных молекулярных слоев. Каждая отдельная подсистема слоев задает определенное направление для линейной поляризации. Таким образом, вся система кристалла поля-

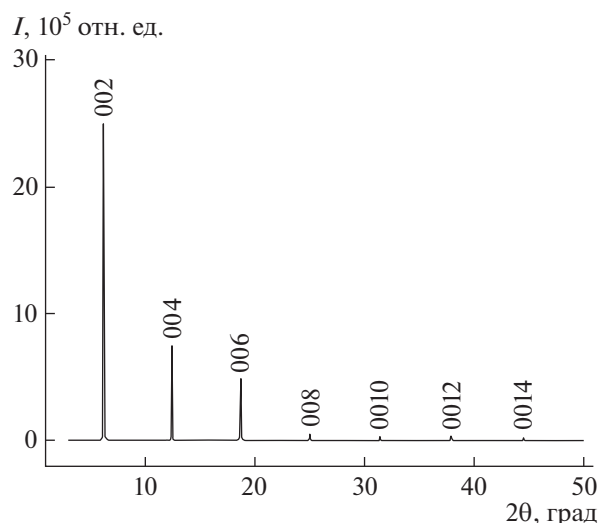


Рис. 8. Спектр рентгенодифракционных отражений от развитой грани выращенного из пара монокристалла tBu-3P-tBu.

ризует свет в двух приблизительно взаимно перпендикулярных направлениях, что, по-видимому, и обуславливает результирующую циркулярную поляризацию света [18]. Ранее наличие циркулярной поляризации света было отмечено при исследованиях линейного тиофен-фениленового олигомера 5,5'-бис(4-триметилсилил-фенил-1-ил)-2,2'-битиофена (5,5'-bis(4-trimethylsilyl-phenyl-1-yl)-2,2'-bithiophene), в кристаллах которого наблюдается подобный тип слоистой структуры [19].

Для сравнения строения монокристаллических образцов tBu-3P-tBu, выращенных из раствора и паровой фазы, был выполнен экспресс-анализ их структур на дифрактометре Miniflex 600. Полученные результаты для кристаллов, выращенных разными способами, согласуются.

В качестве примера на рис. 8 приведена дифрактограмма, полученная на отражении от развитой поверхности монокристаллической пленки, выращенной методом ПФТ. Спектр дифракционных рефлексов представляет собой набор узких пиков, положение которых кратно положению первого максимума при $2\theta_0 \approx 6.2^\circ$. Сопоставление с данными монокристалльного рентгенодифракционного эксперимента показало, что представленная на рис. 8 дифракционная картина соответствует отражению от плоскостей $00l$ с четными индексами l .

На рис. 9а показана реконструкция морфологии кристалла tBu-3P-tBu, выполненная для низкоиндексных граней с помощью программного пакета Mercury (BFDH Morphology) [20]. Согласно данным рентгенодифракционного монокристалльного эксперимента грань (001) в кристалле является наиболее развитой, а среди боковых граней наиболее выражены (100), (010), $(\bar{1}00)$ и $(0\bar{1}0)$, углы между которыми близки к 90° , что определяет прямоугольную форму проекции на плоскость (001) (рис. 9а). На рис. 9б для сравнения приведено оптическое изображение плоского монокристалла с обозначением индексов граней и значениями углов между ними.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены ключевые особенности роста, структуры и фазового поведения кристаллов третбутильного производного пара-терфенила. Растворимость tBu-3P-tBu в толуоле, 6.7 г/л (20°C), несколько ниже, чем у *n*-терфенила (8.5 г/л), а температура плавления и фазовая устойчивость к возгонке вещества заметно выше. Подтверждено наличие полиморфного перехода при 229.2°C , а в ходе плавления при 255.6°C наблюдается переход

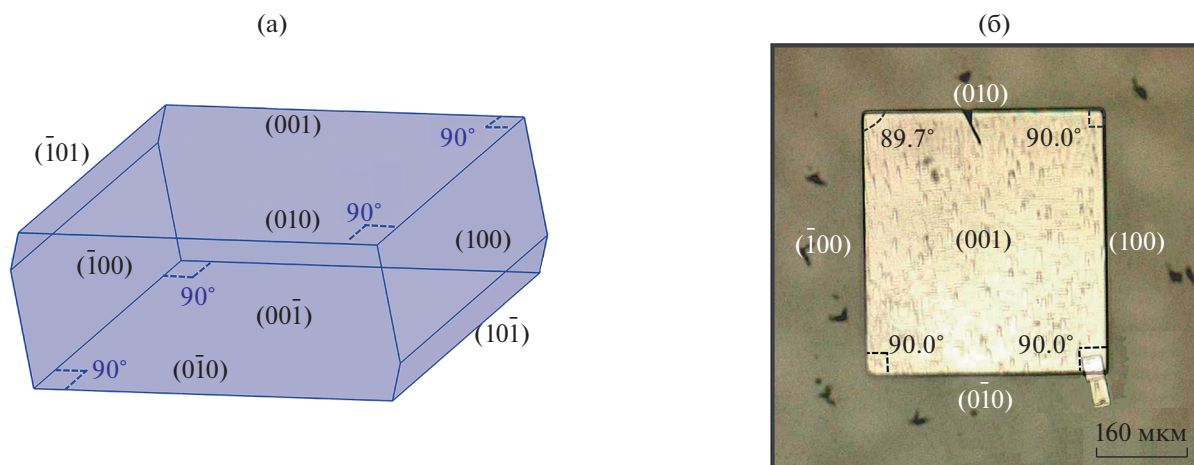


Рис. 9. Морфология кристалла tBu-3P-tBu: а – модельная реконструкция габитуса кристалла; б – оптическое изображение монокристалла (в отраженных лучах) с указанными индексами граней.

в мезоморфную жидкокристаллическую фазу. При выращивании из растворов tBu-3P-tBu склонен к формированию плоских кристаллов прямоугольной формы в масштабе одного сантиметра как на границе раздела жидкость–воздух, так и в объеме раствора. Кристаллическая структура tBu-3P-tBu, установленная при 85 К методом монокристаллической рентгеновской дифракции, является триклинной, пр. гр. $P1$ ($Z = 8$). При нагреве до комнатной температуры полиморфные фазовые переходы не обнаружены, однако наблюдается значительный рост степени беспорядка в ориентации фенильных и третбутильных групп в составе молекулы. В кристаллическом строении tBu-3P-tBu, как и в структуре кристаллов пара-терфенила и его триметилсилильного производного, наблюдается особенность упаковки в виде стопки плотноупакованных монослоев в плоскости (001), что задает 2D-анизотропный мотив роста кристаллов данных соединений. Важной отличительной особенностью кристаллов tBu-3P-tBu является то, что соседние плотноупакованные монослои (001) не эквивалентны по трансляционной симметрии, как у пара-терфенила и его триметилсилильного производного, а повернуты друг относительно друга по азимуту приблизительно на 90° , что определяет существенное различие в оптических свойствах при распространении поляризованного света в направлении, нормальном к развитой грани (001) кристалла (наличие циркулярной поляризации). В кристаллическом состоянии молекулы tBu-3P-tBu характеризуются неплоской конформацией с разбросом значений торсионных углов между фенильными группами в пределах 18° – 34° . При использовании метода ПФТ кристаллы tBu-3P-tBu сантиметрового масштаба с более высоким качеством поверхностной морфологии удается вырастить значительно быстрее, чем из растворов. Методом атомно-силовой микроскопии на развитой грани (001) выращенного методом ПФТ кристалла tBu-3P-tBu установлено наличие элементарных ступеней роста высотой 1.4 нм, что соответствует толщине монослоев в данной кристаллографической ориентации. Рентгеноструктурный анализ кристаллов, выращенных из растворов и пара, показал их структурную идентичность. Отсутствие центра симметрии у кристаллов tBu-3P-tBu в условиях поляризации во внешнем электрическом поле может обуславливать наличие нелинейно-оптических свойств.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00255) в рамках опорного исследования родственного соединения для сравнительного анализа роста, структуры и фазового поведения кристаллов новых органических люминофоров на основе дифенилбензотиадиазола с использованием научного оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”

РАН; исследования чистоты и строения синтезированного tBu-3P-tBu проведены в ЦКП “Центр исследования полимеров” в рамках Госзадания от Министерства науки и высшего образования России (тема FFSM-2021-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Birks J.B.* The Theory and Practice of Scintillation Counting: International Series of Monographs on Electronics and Instrumentation. Pergamon Press Ltd, 1967. 662 p.
<https://doi.org/10.1016/C2013-0-01791-4>
2. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. 2-е изд. М.: Химия, 1984. 336 с.
3. *Matei C., Hamsch F.J., Oberstedt S.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2012. V. 676. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.11.076>
4. *Liao H.R., Lin Y.J., Chou Y.M. et al.* // J. Lumin. 2008. V. 128. P. 1373.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.01.006>
5. *Gershuni S., Rabinovitz M., Agranat I. et al.* // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 517.
<https://doi.org/10.1021/j100442a013>
6. *Yemam H.A., Mahl A., Tinkham J.S. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 8921.
<https://doi.org/10.1002/chem.201700877>
7. *Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 801.
<https://doi.org/10.1134/s0023476118050247>
8. *Pålsson L.O., Nehls B.S., Galbrecht F. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 12765.
<https://doi.org/10.1021/jp1028883>
9. *Корешков А.П.* Основы аналитической химии. Т. 3. М.: Химия, 1970. 472 с.
10. *Постников В.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С. и др.* // Кристаллография. 2021. Т. 66. С. 494.
<https://doi.org/10.31857/s0023476121030206>
11. *Postnikov V.A., Sorokina N.I., Lyasnikova M.S. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. P. 363.
<https://doi.org/10.3390/cryst10050363>
12. *Nagahara L.A.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1994. V. 12. P. 1694.
<https://doi.org/10.1116/1.587265>
13. *Nečas D., Klapetek P.* Gwyddion Software: 2.59.
14. Rigaku Oxford Diffraction: 1.171.39.46. Rigaku Corporation, Oxford, UK, 2018.
15. *Petríček V., Dušek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. S. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
16. *Palatinus L.* // Acta Cryst. A. 2004. V. 60. P. 604.
<https://doi.org/10.1107/S0108767304022433>
17. *Ried W., Freitag D.* // Angew. Chem. 1968. V. 80. P. 932.
<https://doi.org/10.1002/ange.19680802203>
18. *Ландсберг Г.С.* Оптика. 7-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2017. 852 с.
19. *Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A. V. et al.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 1726.
<https://doi.org/10.1021/cg401876a>
20. MercurySoftware: 2021.1.0. CCDC.