*КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 5, с. 891–906*

## РОСТ КРИСТАЛЛОВ

*УДК 532.6:533.1/7:536-3:53.08:544.2: 54-14/-16: 548.3/5:54.03*

# КРИСТАЛЛЫ *ПАРА*-КВАТЕРФЕНИЛА И ЕГО ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО. I. РОСТ ИЗ РАСТВОРОВ, СТРУКТУРА И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПО МЕТОДУ ПОВЕРХНОСТЕЙ ХИРШФЕЛЬДА

**© 2024 г.**
**В. А. Постников[1,*], Н. И. Сорокина[1], М. С. Лясникова[1,**], Г. А. Юрасик[1], А. А. Кулишов[1], Т. А. Сорокин[1], О. В. Борщев[2], Е. А. Свидченко[2], Н. М. Сурин[2]**

[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия*

[2]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

**E-mail: postva@yandex.ru*

***E-mail: lyasnikova.m@crys.ras.ru*

Поступила в редакцию 03.06.2024 г.
После доработки 02.07.2024 г.
Принята к публикации 02.07.2024 г.

Представлены результаты исследования роста кристаллов *пара*-кватерфенила (4P) и его производного – 4,4'''-бис(триметилсилил)-*пара*-кватерфенила (TMS-4P-TMS) из растворов. Установлено, что кристаллы TMS-4P-TMS обладают лучшими характеристиками роста в сравнении с 4P. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии уточнены параметры фазовых переходов 4P и TMS-4P-TMS в закрытых тиглях. С помощью монокристальной рентгеновской дифракции впервые расшифрована структура кристаллов TMS-4P-TMS в триклинной пр. гр. $P\bar{1}$ ($Z = 2$) и исследована в широком температурном диапазоне. Выполнен кристаллохимический анализ исследуемых соединений в кристаллах по методу поверхностей Хиршфельда и проведено моделирование межмолекулярных взаимодействий.

**DOI:** 10.31857/S0023476124050164, **EDN:** ZBHMHQ

## ВВЕДЕНИЕ

Линейные олигофенилы (***n*P**) – полициклические ароматические углеводороды на основе кратного сопряжения фенильных групп в *пара*-положении с общим членом гомологического ряда $C_{6n}H_{4n+2}$, где $n$ – число фенильных колец. Среди различных семейств органических сопряженных молекул *n*P известны как высокостабильные соединения, сохраняющие устойчивость в расплаве при температурах выше точки плавления [1], так и обладающие высокой устойчивостью к фотодеградации [2, 3]. Высшие олигофенилы с $n \geqslant 4$ относятся к полупроводниковым соединениям [2] и являются синими излучателями с высоким квантовым выходом флуоресценции [4–6], что представляет интерес для органической оптоэлектроники [3, 7, 8].

Для молекулярного строения линейных олигофенилов характерно наличие гибкой конформационной структуры, допускающей вращение сопряженных фенильных групп друг относительно друга. При этом только плоская конфигурация имеет высшую ромбическую симметрию $D_{2h}$, а в общем случае молекулы будут характеризоваться более низкой симметрией вплоть до асимметричной формы $C_1$. При комнатной температуре данные соединения имеют изоструктурное кристаллическое строение, характеризующееся моноклинной пр. гр. $P2_1/a$ с $Z = 2$ [9]. Простая симметричная форма молекул *n*P и наличие в ассиметричном блоке элементарной ячейки кристалла всего лишь половины молекулы ($Z' = 0.5$) весьма привлекательны для моделирования оптических свойств [10–12] и электротранспортных характеристик в кристаллах [13]. При низких температурах в кристаллах *n*P имеют место структурные фазовые переходы в триклинную полиморфную модификацию, при этом конформация молекулы перестает быть плоской, и торсионные углы между соседними фенильными кольцами достигают значений более 20° [6, 14, 15]. Внутримолекулярные взаимодействия обусловливают минимум потенциальной энергии для конформации с разориентированными друг относительно друга фенилами, в связи с чем конкуренция сил внутри- и межмолекулярных взаимодействий в кристаллах приводит к низкотемпературному

полиморфизму [16, 17]. Другими словами, неустойчивость поведения кристаллической структуры к изменению температуры в семействе *n*P обусловлена торсионной гибкостью молекул. Однако динамика фазовых переходов и свойства низкотемпературных фаз кристаллов остаются еще слабо изученными, особенно для высших олигофенилов.

Из-за низкой растворимости высших линейных олигофениленов, спадающей экспоненциально по мере увеличения длины сопряженного ядра молекулы [9], получение качественных монокристаллических образцов для них весьма затруднительно, поэтому подавляющее число работ по данным соединениям ориентировано на исследования поликристаллических тонких пленок или спрессованных порошков [18–21]. Интересным представляется химический подход по функционализации сопряженного ядра молекулы различными терминальными заместителями с целью повышения растворимости. Например, добавление концевых триметилсилильных групп в состав линейных сопряженных молекул в ряде случаев оказало положительный эффект на ростовые и морфологические качества кристаллов, их фазовую стабильность, спектрально-флуоресцентные свойства (увеличение квантового выхода флуоресценции) и устойчивость к фотодеградации [15, 22–24].

В данной работе представлены результаты исследования роста из растворов и структуры кристаллов производного *пара*-кватерфенила с концевыми триметилсилильными заместителями: 4,4'''-бис(триметилсилил)-*пара*-кватерфенила (**TMS-4P-TMS**). Для установления эффекта концевых триметилсилильных групп в составе молекулы TMS-4P-TMS в качестве стандарта сравнения используется *пара*-кватерфенил (**4P**) [25].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения 4P и TMS-4P-TMS были синтезированы по методикам, описанным в [26]. Для выращивания кристаллов TMS-4P-TMS и 4P использовали толуол (ос. ч.), изопропанол (ч. д. а.) и бутанол-1 (ч. д. а.) (Экос-1, Россия).

Параметры фазовых переходов кристаллов уточнены в диапазоне температур от 30 до 350°C в герметичных алюминиевых тиглях методом дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) на термоаналитическом комплексе STA Netzsch 449 F1. Использование герметичных тиглей позволяет точнее установить величину тепловых эффектов соединений, интенсивно испаряющихся при переходе в расплавленное состояние. Эксперименты проводили на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого аргона при скорости нагрева/охлаждения 10°C/мин. Для исследования фазовых переходов при нагреве вещества использовали перекристаллизованный из толуола кристаллический осадок.

Выращивание кристаллов TMS-4P-TMS и 4P из раствора осуществляли методом “растворитель–осадитель” [25]. В качестве растворителя использовали толуол, а в качестве осадителя – сольватофобные изопропанол и бутанол-1. Ранее было установлено, что при 20°C концентрация насыщенного раствора TMS-4P-TMS в толуоле $C_S \approx 2.66$ ммоль/л, что приблизительно в 4 раза выше, чем у *пара*-кватерфенила [27]. Для выращивания кристаллов ненасыщенные растворы TMS-4P-TMS и 4P в толуоле подготавливали в стеклянных виалах объемом 20 мл в ультразвуковой ванне. Полученный отфильтрованный раствор в стакане помещали внутрь герметичного сосуда с осадителем, данную ростовую систему выдерживали в термостате при 20°C в течение нескольких суток. По окончанию выдержки наиболее крупные плоские кристаллы TMS-4P-TMS плавали на поверхности раствора, а кристаллы 4P – как на поверхности, так и в объеме раствора.

Микроморфологию поверхности кристаллов исследовали с помощью оптического микроскопа BX61 (Olympus, Япония), сканирующего конфокального микроскопа LEXT OLS3100 (Olympus, Япония) и атомно-силового микроскопа (**АСМ**) Ntegra Prima (NT-MDT, Россия) в контактном режиме по методике, описанной в [24]. Толщину кристаллических пленок определяли с помощью микроскопа LEXT OLS3100.

Полный дифракционный эксперимент для монокристалла TMS-4P-TMS был получен при температурах –188, 20 и 127°C на дифрактометре Xcalibur Eos S2 (Rigaku Oxford Diffraction), оборудованном двухкоординатным CCD-детектором. Автоматический выбор ячейки Браве завершился выбором триклинных ячеек. Экспериментальные данные обработаны с помощью программы CrysAlisPro [28]. Кристаллографические расчеты (ввод поправки на аномальное рассеяние, учет поглощения, усреднение эквивалентных по симметрии отражений) осуществляли с использованием комплекса программ Jana2006 [29]. Координаты атомов кремния и углерода найдены методом chargeflipping в программе Superflip [30]. Координаты атомов водорода найдены в результате анализа разностных синтезов электронной плотности, построенных на заключительном этапе уточнения структурных параметров атомов кремния и углерода. Тепловые параметры атомов кремния и углерода в модели кристалла TMS-4P-TMS уточнены в анизотропном приближении атомов смещения, а тепловые параметры атомов водорода – в изотропном приближении. Координаты всех атомов структуры и параметры их тепловых смещений уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. Визуализации межмолекулярных взаимодействий в кристаллах, анализ поверхности по Хиршфельду, построение графиков 2D-“отпечатков пальцев”

и расчет энергии парных межмолекулярных взаимодействий в кристалле выполнены с помощью пакета CrystalExplorer [31] с использованием кристаллической структуры TMS-4P-TMS и 4P [25], полученной при 20°C. Электронные плотности, использованные для расчета поверхностей Хиршфельда, получены из таблиц атомных волновых функций, расширенных с помощью базисных функций экспоненциального типа [32]. Построение поверхности Хиршфельда с нанесением на нее значений электростатического потенциала было выполнено с использованием теории функционала плотности уровня B3LYP/6-31G(*d*,*p*). Расчет парных межмолекулярных взаимодействий в кристалле выполнен с помощью модели CE-B3LYP на основе электронной плотности B3LYP/6-31G(*d*,*p*).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые ДСК исследуемых соединений. Параметры их фазовых переходов приведены в табл. 1.

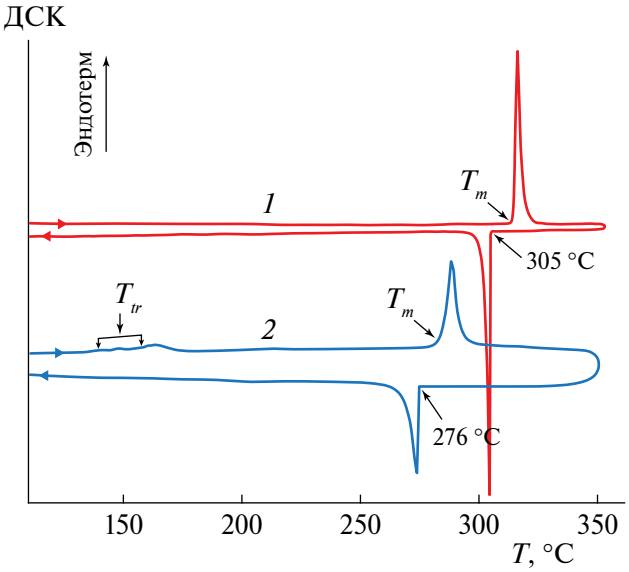


**Рис. 1.** Кривые ДСК для 4P (*1*) и TMS-4P-TMS (*2*).

В сравнении с результатами, полученными ранее при использовании открытых тиглей [27], температуры плавления $T_m$ исследованных соединений почти не изменились, однако значения молярной энтальпии плавления $\Delta H_m$ заметно снизились: для 4P – в 1.42 раза, для TMS-4P-TMS – в 1.24 раза (табл. 1). Полученный результат по $\Delta H_m$ для 4P близок к результату, полученному в [33] (37.8 кДж/моль) методом ДСК в ходе исследований в герметичном алюминиевом тигле. В сравнении с незамещенным соединением, для триметилсилильного производного температура плавления ниже на 20°C, а молярные величины энтальпии и энтропии плавления уменьшаются приблизительно в 1.3 и 1.2 раза соответственно, что указывает на меньшую степень локального разупорядочения при переходе в расплавленное состояние. При охлаждении расплавы исследуемых соединений кристаллизуются на 8–10°C ниже соответствующих температур плавления. В условиях герметичного тигля полиморфный переход для TMS-4P-TMS оказался более размытым в интервале 136–155°C.

Данные по росту кристаллов TMS-4P-TMS представлены в табл. 2. Для сравнения в табл. 2 также представлены сведения по характеристикам роста кристаллов 4P, взятые из [25] и дополненные новыми результатами.

Бесцветные кристаллы TMS-4P-TMS в насыщенных спиртовых парах склонны к росту на границе раздела жидкость–воздух. В данных условиях в течение 5–14 сут формируются плоские монокристаллы длиной 5 и более миллиметров, толщина которых может превышать 300 мкм (рис. 2а, табл. 2). При УФ-освещении кристаллы флуоресцируют синим цветом (рис. 2а). Монокристаллы TMS-4P-TMS малых размеров имеет типичную форму – параллелограмм с внутренними углами ~79° и ~101° (рис. 2б). Поверхность развитой грани крупных кристаллов (рис. 2в) изобилует множеством макроступеней и дислокационных холмиков роста. В качестве примера на рис. 2г представлено конфокальное изображение четырехскатной дислокационной пирамиды.

В одном из опытов после выдержки раствора в парах бутанола-1 в течение 13 сут на поверхности раствора сформировался крупный кристалл TMS-4P-TMS, вершины которого соприкасались со стенками ростового стакана (рис. 3а). Кристалл

**Таблица 1.** Параметры фазовых переходов для 4P и TMS-4P-TMS, установленные методом ДСК в закрытых и открытых [27] тиглях

| Вещество | $M$, г/моль | $T_{tr}$, °C | $\Delta H_{tr}$, кДж/моль | $T_m$, °C | $\Delta H_m$, кДж/моль | $\Delta S_m$, кДж/(моль·K) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4P | 306.4 | | | 314<br>314 [27] | 43<br>61 [27] | 73 |
| TMS-4P-TMS | 450.8 | 136–155<br>151 [27] | 6.3<br>2.1 [27] | 285<br>286 [27] | 33<br>41 [27] | 59 |

Примечание. $T_{tr}$ и $\Delta H_{tr}$ – температура и энтальпия полиморфного перехода; $T_m$ – температура плавления, $\Delta H_m$ и $\Delta S_m$ – энтальпия и энтропия плавления.

**Таблица 2.** Характеристики роста кристаллов TMS-4P-TM и 4P из растворов толуола в парах осадителя

| Вещество | Осадитель | $C_0$, г/л | τ, сутки | $L$, мм | $H$, мкм | $V_L$, мкм/ч | $\xi\times10^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| TMS-4P-TMS | Изопропанол | 1.0 | 5 | 2 | 120 | 16.7 | 60 |
| | Бутанол-1 | 1.0 | 7 | 3 | 320 | 17.8 | 106 |
| | | 1.0 | 14 | 6 | 170 | 17.8 | 28 |
| | | 1.0 | 13 | 22 | 15 | 70.5 | 0.7 |
| 4P | Изопропанол* | 0.17 | 20 | 5 | 0.5 | 10.4 | 0.1 |
| | | | 20 | 1.9 | 4.7 | 4.0 | 2.5 |
| | Изопропанол | 0.17 | 25 | 7 | 30 | 11.7 | 4 |
| | Бутанол-1 | 0.16 | 5 | 1.5 | 25 | 12.5 | 17 |

Примечание. $C_0$ – начальная концентрация раствора, τ – период роста, $L$ и $H$ – соответственно длина и толщина наиболее крупных кристаллов в опыте, $V_L = L/\tau$ – средняя продольная скорость роста кристаллов, $\xi = H/L$– коэффициент анизотропии скорости роста кристаллов.
*Данные [25].

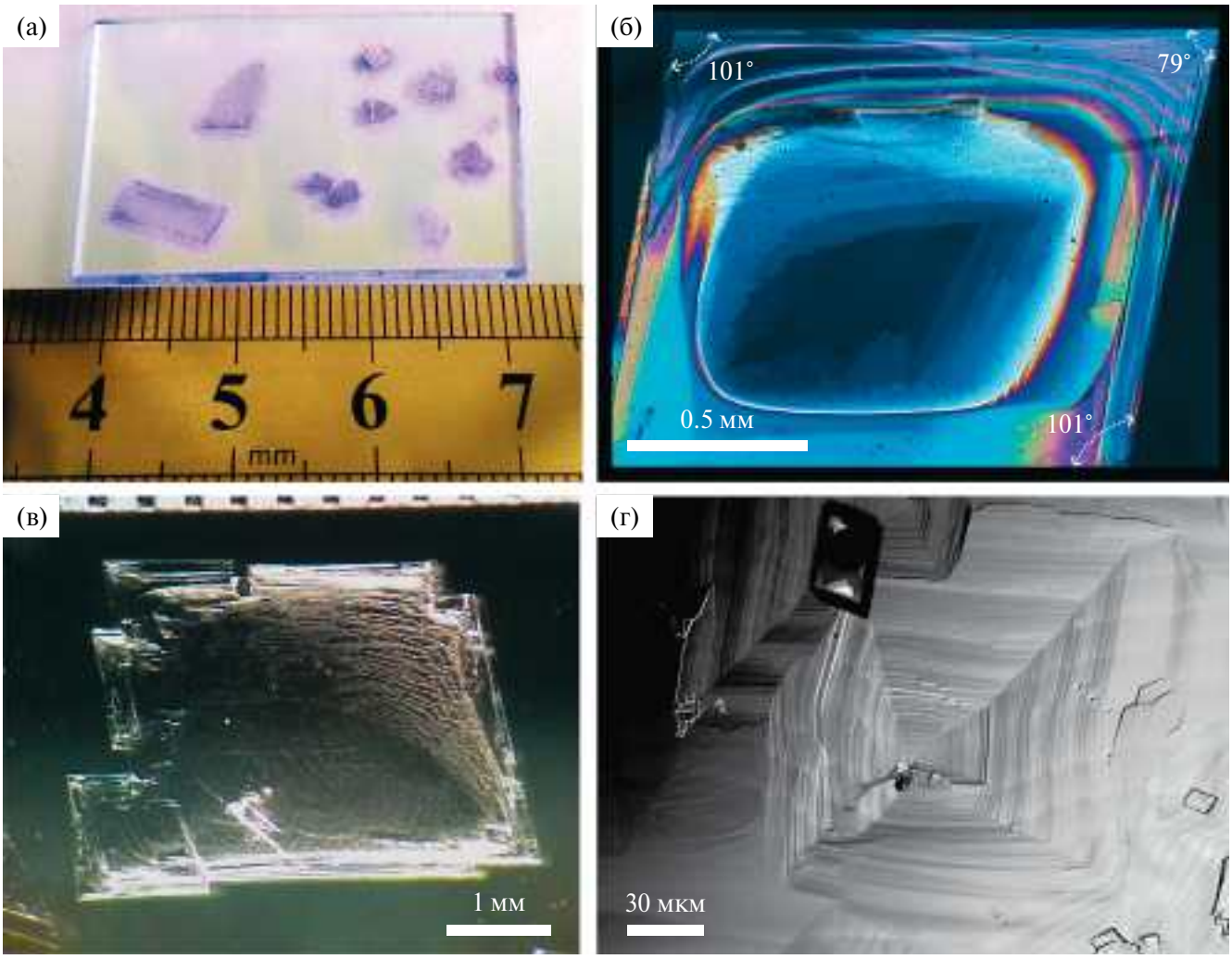


**Рис. 2.** Кристаллы TMS-4P-TMS: а – на предметном стекле при УФ-подсветке; б – изображение монокристалла в скрещенных поляризаторах; в – изображение крупного монокристалла, сформированного на границе раздела раствор–воздух; г – дислокационная пирамида роста на поверхности кристалла.

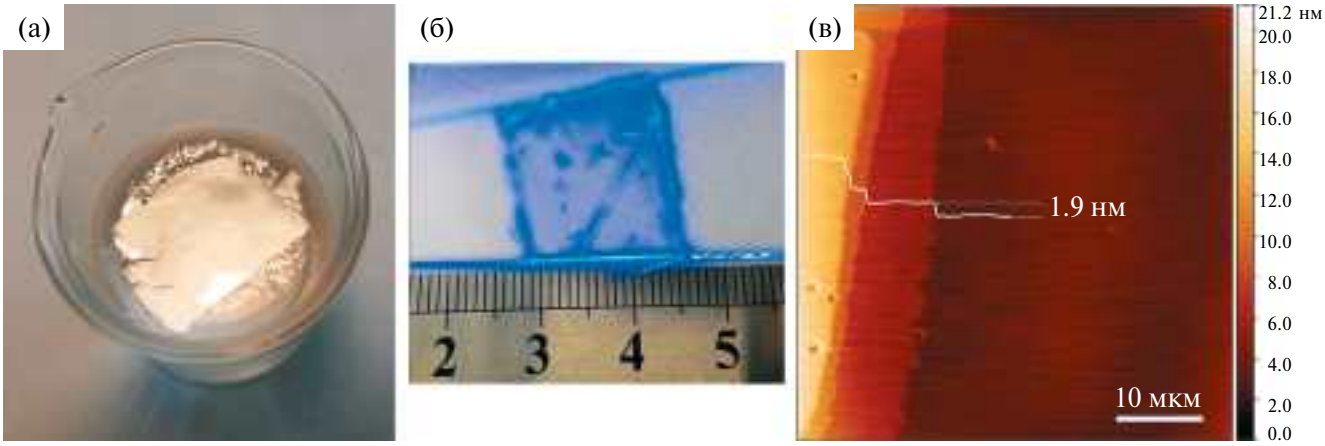


**Рис. 3.** Крупная монокристаллическая пленка TMS-4P-TMS на поверхности раствора (а) и ее изображение на подложке при УФ-подсветке (б); в – топографическое АСМ-изображение центральной области развитой грани кристалла в ориентации плоскости (001).

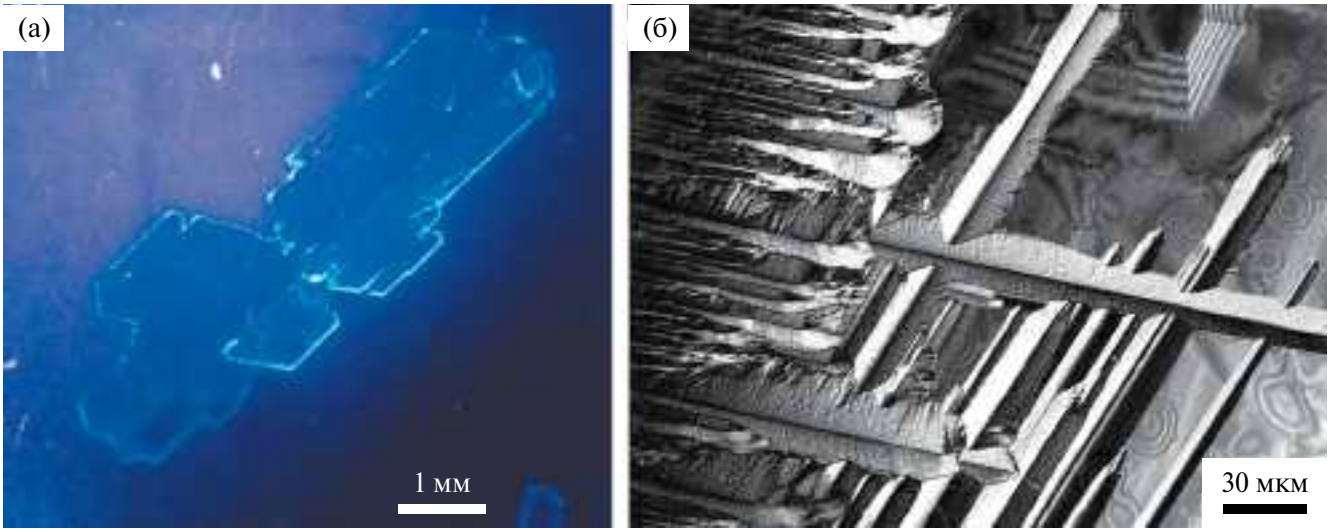


**Рис. 4.** Кристалл 4P со сростком под УФ-освещением (а) и конфокальное изображение участка его поверхности (б).

удалось в целостности извлечь на предметное стекло (рис. 3б). Его размеры составили 22 × 18 мм$^2$ при толщине около 15 мкм. Поверхность кристалла визуально гладкая. На рис. 3в представлено АСМ-топографическое изображение участка поверхности развитой грани кристалла, где наблюдаются ступени роста высотой $h = 1.9 \pm 0.1$ нм. Подобная картина является характерной для большей части поверхности развитой грани кристалла. По-видимому, формирование данного кристалла проходило по механизму 2D-зарождения новых слоев, что обеспечило предельно низкую шероховатость поверхности развитой грани и высокую анизотропию скорости роста кристаллов в продольных и поперечных направлениях. У представленного на рис. 3б кристалла коэффициент анизотропии скорости роста определяется как $\xi = h/L = V_h/V_L \approx 7 \times 10^{-4}$, где $h$ и $L$ – толщина и длина кристалла соответственно, $V_h$ и $V_L$ – средние за период выращивания кристалла скорости его роста в толщину и длину соответственно. Для сравнения коэффициент анизотропии скорости роста $\xi$ кристалла, приведенного на рис. 2в, на 2 порядка выше (табл. 2).

Распространенной формой среди кристаллов 4P также является ограниченный боковыми гранями [110], [$\bar{1}$10], [$\bar{1}\bar{1}$0] и [1$\bar{1}$0] плоский параллелограмм с внутренними углами ~70° и ~110° [34]. В аналогичных условиях скорость продольного и поперечного роста кристаллов 4P заметно ниже, чем у TMS-4P-TMS. Информация о росте кристаллов 4P на границе раздела жидкость–воздух в табл. 2 дополнена новыми сведениями по росту в объеме раствора. В данных условиях кристаллы 4P формируются крупнее и утолщеннее, но с более развитой поверхностной микроморфологией. В качестве примера на рис. 4а представлен кристалл 4P со сростком вдоль длинной оси кристалла. Основной кристалл и сросток имеют плоскую форму. На поверхности

развитой грани наблюдается множество линейно протяженных холмиков роста высотой до 2 мкм, которые в ряде областей формируют дендритные структуры с крестообразными пересечениями под углом ~70°. Подобные особенности поверхностной микроморфологии были зафиксированы ранее при исследовании роста из растворов кристаллов *пара*-терфенила [15] и *пара*-квинкифенила [6].

Основные кристаллографические параметры, данные экспериментов и результаты уточнения структур TMS-4P-TMS при температурах –188, 20 и 127°C и 4P при температурах –188 и 20°C [25] приведены в табл. 3. Информация об исследованной структуре депонирована в Кембриджском банке данных органических структур (CCDC № 2356555, 2356556, 2356557).

В исследуемом диапазоне температур в кристалле TMS-4P-TMS фазовые переходы отсутствуют. С ростом температуры от –188 до 127°C наблюдается увеличение объема элементарной ячейки на 6.9% (табл. 3). Также было проведено исследование кристалла TMS-4P-TMS при 152°C, что слегка выше температуры полиморфного перехода (табл. 1). Для сравнения на рис. 5 представлены рентгеновские

**Таблица 3.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристаллов TMS-4P-TMS и 4P

| Вещество | TMS-4P-TMS | | | 4P | |
|---|---|---|---|---|---|
| Химическая формула | $C_{30}H_{34}Si_2$ | | | $C_{24}H_{18}$ | |
| $T$, °C | –188 | 20 | 127 | –188 | 20 [25] |
| Пр. гр., $Z$ | $P\bar{1}$, 2 | $P\bar{1}$, 2 | $P\bar{1}$, 2 | $P\bar{1}$, 8 | $P2_1/a$, 2 |
| $a$, Å | 7.5185(5) | 7.7024(2) | 7.8552(4) | 11.021(1) | 8.071(3) |
| $b$, Å | 9.1599(6) | 9.2629(3) | 9.3467(4) | 15.933(1) | 5.580(1) |
| $c$, Å | 18.542(3) | 18.6123(7) | 18.641(1) | 17.752(2) | 17.770(2) |
| α, град | 84.531(9) | 96.18(3) | 96.546(4) | 96.03(1) | 90 |
| β, град | 83.904(9) | 96.28(3) | 96.360(4) | 90.20(1) | 95.74(2) |
| γ, град | 89.984(6) | 90.31(2) | 90.619(4) | 90.02(1) | 90 |
| $V_o$, Å$^3$ | 1263.9(2) | 1312.0(1) | 1350.9(1) | 3096.5 | 796.4(4) |
| $D_x$, г/см$^3$ | 1.184 | 1.141 | 1.108 | 1.314 | 1.278 |
| Излучение; λ, Å | Mo$K_\alpha$; 0.71073 | | | | |
| μ, мм$^{-1}$ | 0.156 | 0.150 | 0.146 | 0.074 | 0.072 |
| Дифрактометр | Xcalibur, EosS2 | | | | |
| Тип сканирования | Ω | | | | |
| $\theta_{max}$, град | 34.95 | 38.59 | 38.66 | 34.97 | 35.00 |
| Число отражений: измеренных/ независимых, $R_{уср}/I > 3\sigma(I)$ | 17530/367, 0.036/7052 | 28465/10439, 0.041/3089 | 29331/10757, 0.047/2028 | 42119/22226, 0.184/1436 | 10351/3032, 0.129/472 |
| Метод уточнения | МНК по $F$ | | | | |
| Число уточняемых параметров | 425 | | | 658 | 145 |
| $R(\|F\|)/wR(\|F\|)$ | 0.059/0.071 | 0.053/0.042 | 0.044/0.040 | | 0.059/0.052 |
| $S$ | 2.51 | 1.74 | 1.77 | | 1.88 |
| $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, э/Å$^3$ | –0.39/1.58 | –0.59/1.14 | –0.80/1.56 | | –0.53/0.59 |

Примечание. $D_x$ – рентгенографическая плотность, χ – угол отклонения молекулы от нормали к плоскости (001).

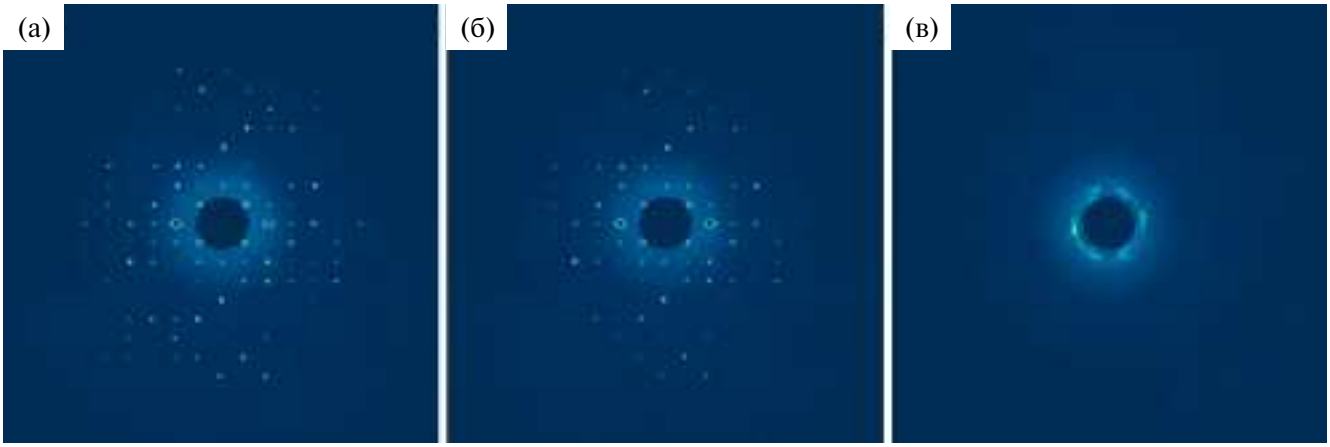


**Рис. 5.** Дифрактограммы монокристаллаTMS-4P-TMS при температурах 20 (а), 127 (б) и 152°C (в).

дифрактограммы, свидетельствующие о том, что при температуре 152°C данный образец перестает быть монокристаллическим.

В [25] была уточнена структура кристалла 4P при 20°C в моноклинной пр. гр. $P2_1/a$ с параметрами, представленными в табл. 3. В настоящей работе установлено, что при охлаждении кристалла 4P до –188°C наблюдается фазовый переход в низкотемпературную триклинную фазу с увеличением элементарной ячейки почти в 4 раза (табл. 2). Уточненные в выбранных условиях параметры элементарной ячейки для низкотемпературной полиморфной фазы 4P согласуются с результатами [14]. К сожалению, провести полное рентгеноструктурное исследование образцов 4P при –188°C не удалось из-за невозможности получить от данного образца объем экспериментального материала, необходимый для успешного уточнения 658 структурных параметров (табл. 3).

Структура молекул в кристаллах при различных температурах представлена на рис. 6. При комнатной температуре конформация молекулы 4P почти плоская, с торсионными углами между фенильными группами не выше 3°, при этом тепловые эллипсоиды атомов углерода уширены (рис. 6а). В низкотемпературной триклинной фазе конформация молекулы 4P не плоская, со значительным разупорядочением фенильных групп. Сопряженное ядро молекул TMS-4P-TMS также имеет неплоскую структуру, незначительно изменяющуюся в диапазоне от –188 до 127°C. Внутренние фенильные кольца практически компланарны, а внешние – развернуты относительно внутренних в одну сторону с торсионными углами ~25° (рис. 6б–6г). С ростом температуры наблюдаются незначительное увеличение торсионного угла между внутренними фенилами и в равной степени уменьшение торсионных углов между внешними фенильными группами с 26° до 24°. Тепловые эллипсоиды атомов углерода и кремния молекул TMS-4P-TMS при –188°C небольшие, но по мере увеличения температуры отмечается их заметное уширение.

В сравнении с 4P энергетически выгодная благодаря внутримолекулярным взаимодействиям неплоская конформация сопряженного ядра TMS-4P-TMS в кристалле, по-видимому, обеспечивается прикрытием жестких концевых триметилсилильных групп, выполняющих функции “защитных распорок”. Действительно, относительно главной оси молекулы радиальное расстояние от ядра атома кремния до ядра атома водорода в концевой группе составляет ~2.35 Å, а для фенильных групп радиальное расстояние от оси молекулы до ближайшего ядра атома водорода – около 1.98 Å. Таким образом, находясь как бы в тени “зонтиков” триметилсилильных групп, сопряженное ядро молекулы TMS-4P-TMS принимает более выгодную конформацию в кристалле. Эта особенность, по всей видимости, придает большую устойчивость кристаллической структуре к полиморфизму при низких и комнатных температурах в сравнении с 4P.

Структура кристаллов 4P состоит из плотноупакованных плоскопараллельных слоев толщиной $d_{001}$ = 1.77 нм, ориентированных относительно плоскости (001) [25]. Структура кристалла TMS-4P-TMS также сформирована из плотноупакованных монослоев толщиной $d_{001}$ = 1.84 нм, параллельных плоскости (001) (рис. 7а). Таким образом, установленная методом атомно-силовой микроскопии высота ростовых ступеней на поверхности развитой грани кристалла (рис. 3в) соответствует толщине мономолекулярного слоя $d_{001}$.

В кристалле 4P отклонение длинной оси молекулы от нормали к плоскости (001) составляет $\chi \approx 17°$, тогда как в кристалле TMS-4P-TMS угол $\chi$ почти в 3 раза выше (рис. 7а). Подобная картина наблюдается для кристаллов *пара*-терфенила и его производного с концевыми триметилсилильными группами: TMS-3P-TMS [15]. Сравнивая между собой кристаллическое строение данных соединений, можно заметить, что кристаллы TMS-3P-TMS и TMS-4P-TMS, как и кристаллы их незамещенных аналогов 3P и 4P, также изоструктурны.

В кристалле TMS-4P-TMS в направлении главных кристаллографических осей *a* и *b* распложены

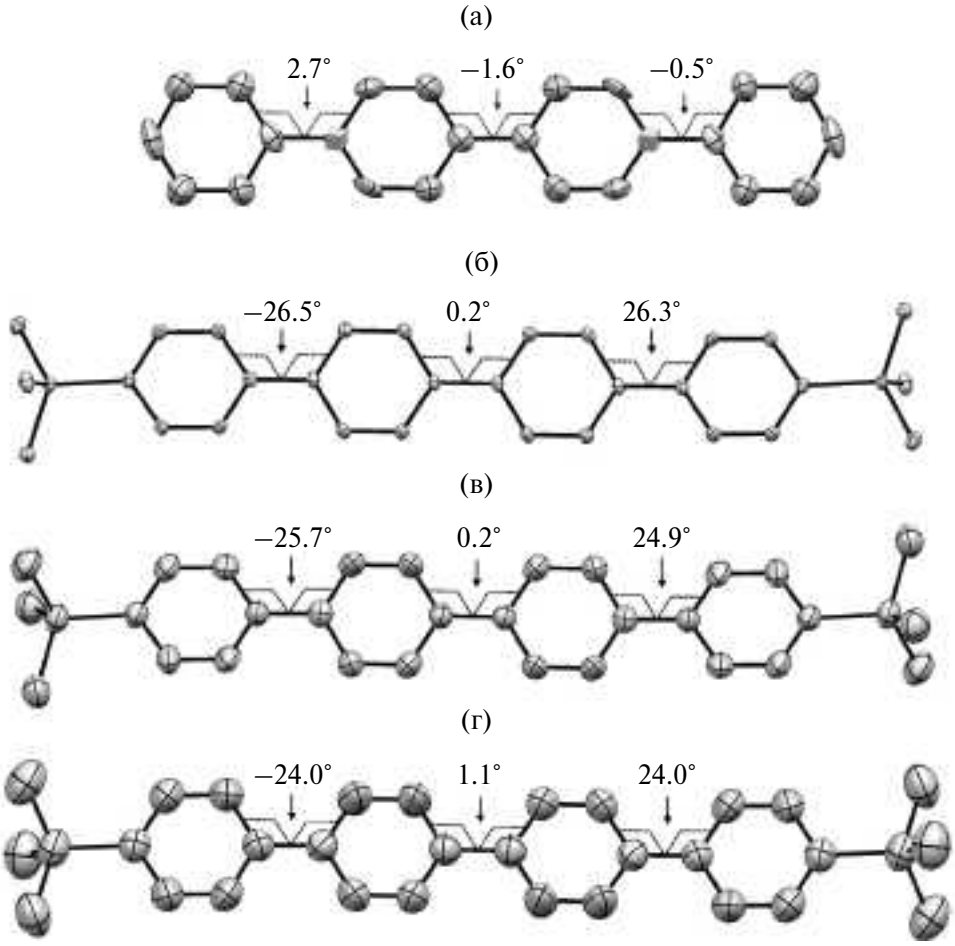


**Рис. 6.** Конформации молекул в кристалле при различных температурах в ORTEP-представлении (тепловые эллипсоиды с вероятностью 50%): а – 4P при 20°C; TMS-4P-TMS при −188 (б), 20 (в) и 127°C (г).

ряды молекул, эквивалентных по трансляционной симметрии вдоль соответствующих направлений (рис. 7а, 7б). Однако плотнейшие молекулярные ряды ориентированы вдоль направлений [110] и [$\bar{1}$10] (рис. 7в), внутри которых ближайшие соседи расположены наиболее близко в кристалле, не являясь при этом симметрически эквивалентными. Фрагмент монослоя, построенный на векторах [110] и [$\bar{1}$10], представляет собой параллелограмм с углами 100.5° и 79.5° (рис. 7в). Плоские кристаллы TMS-4P-TMS в форме параллелограмма с углами около 101° и 79° при выращивании из растворов встречаются часто, из чего можно предположить, что наиболее сильные межмолекулярные взаимодействия в кристалле осуществляются между ближайшими соседями в направлениях плотнейших молекулярных рядов [110] и [$\bar{1}$10]. Подобная картина в упаковке молекул внутри плотных монослоев наблюдается в кристалле *пара*-кватерфенила (рис. 8а), вследствие чего наиболее распространенной формой среди образующихся в растворах микрокристаллов 4P также является параллелограмм с внутренними углами ~70° и ~110° [34].

Для обоснования наблюдаемой анизотропии роста кристаллов 4P и TMS-4P-TMS выполнены расчеты энергии парных межмолекулярных взаимодействий между ближайшими соседями. Получены расчетные значения полной энергии парных межмолекулярных взаимодействий $E_{tot}$, расстояния между молекулярными центроидами которых $R_{ijk}$ представлены в табл. 4. Как видно, выполненные расчеты подтверждают предположение о наиболее сильных парных взаимодействиях между молекулами в направлениях [110] и [$\bar{1}$10]. В направлениях рядов, ориентированных вдоль кристаллографических осей [100] и [010], внутри которых молекулы эквивалентны друг другу по трансляционной симметрии, а также в направлениях торцевых контактов, величина потенциала парных взаимодействий по абсолютному значению значительно ниже. Таким образом, полученные расчетные данные по потенциалам межмолекулярных взаимодействий хорошо объясняют наблюдаемую анизотропию роста кристаллов. Отметим, что в кристалле 4P в первое координационное окружение входят восемь боковых и по четыре с каждой из сторон торцевых

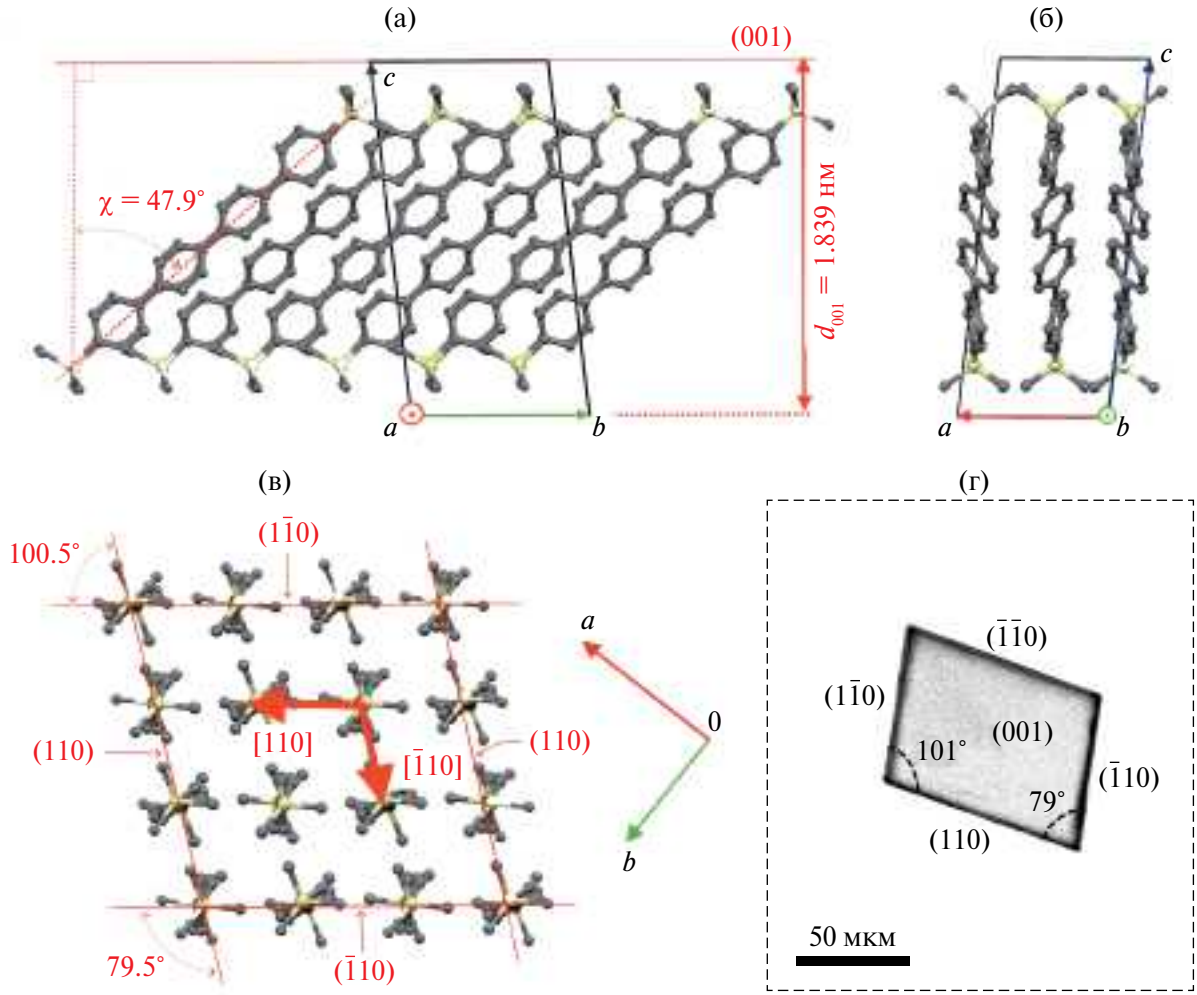


**Рис. 7.** Проекции кристаллической структуры TMS-4P-TMS (20°C) на кристаллографические плоскости (100) (а), (010) (б), (012) (в); г –изображение кристалла TMS-4P-TMS с указанием индексов граней.

**Таблица 4.** Расчетные значения полной энергии $E_{tot}$ парных межмолекулярных взаимодействий между ближайшими соседями в кристалле, расположенными на расстоянии $R_{ijk}$ друг от друга вдоль соответствующих направлений [*ijk*]

| TMS-4P-TMS | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Направление | [100] | [010] | [110] | [$\bar{1}$10] | Торцевые контакты | $\Sigma_E$ | η |
| $N_{ijk}$ | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 × 9 | | |
| $E_{tot}$, кДж/моль | –7.0 | –27.3 | –67.8 | –67.6 | –32.4 | –404 | 8.0 |
| $R_{ijk}$, Å | 7.70 | 9.26 | 6.01 | 6.04 | 18.66–28.07 | | |
| 4P | | | | | | | |
| Направление | [100] | [010] | [110] | [$\bar{1}$10] | Торцевые контакты | $\Sigma_E$ | η |
| $N_{ijk}$ | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 × 4 | | |
| $E_{tot}$, кДж/моль | –3.3 | –34.1 | –51.8 | –51.8 | –21.1 | –324 | 6.5 |
| $R_{ijk}$, Å | 8.07 | 5.58 | 4.91 | 4.91 | 17.77–20.24 | | |

Примечание. $N_{ijk}$ – число соседей в данном направлении; $\Sigma_E$ – суммарная энергия взаимодействия с ближайшими соседями (кДж/моль); $\eta = E_{end}/\Sigma_E$ – доля торцевых контактов в энергии $\Sigma_E$ (%), $E_{end}$ – полная энергия торцевых контактов с одной стороны.

соседей (всего 16) (рис. 8а). В кристалле TMS-4P-TMS в первой координации также восемь боковых соседей (рис. 7в), однако из-за значительного наклона молекулы к плоскости монослоя и наличия разветвленных концевых групп число соседей по торцевым контактам увеличивается до девяти с каждой из сторон (рис. 8б). Доли энергии связи в первом координационном окружении, приходящиеся на торцевые взаимодействия с ближайшими соседями с одной из сторон, для 4P и TMS-4P-TMS составляют 6.5 и 8% соответственно, а в абсолютном значении соответствующая энергия связи молекулы триметилсилильной производной в ~1.5 раза больше, чем у ее незамещенного аналога (табл. 4). Данное обстоятельство, возможно, является причиной разительного различия в коэффициентах анизотропии скорости роста кристаллов ξ (табл. 2).

В табл. 4 приведена полная энергия связи $\Sigma_E$ молекул в кристалле, рассчитанная для первого координационного окружения. Энтальпия сублимации $\Delta H_{sub}$ определяется как половина энергии связи молекулы в кристалле [35]. В соответствии с этим теоретический прогноз величины $\Delta H_{sub}$ на основе выполненных вычислений без учета температурного фактора для 4P составляет 162 кДж/моль, а для TMS-4P-TMS – 202 кДж/моль. Полученное расчетное значение энтальпии сублимации для *пара*-кватерфенила хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными сведениями: $\Delta H_{sub} = 163 \pm 5$ кДж/моль [36, 37].

Поверхность Хиршфельда молекулы в кристалле создается путем разделения пространства кристалла на области, где электронное распределение суммы сферических атомов молекулы (промолекулы) доминирует над соответствующей суммой в кристалле (прокристалле). Для определения поверхности Хиршфельда используется весовая функция

$$w_a(\mathbf{r}) = \rho_{promol}(\mathbf{r})/\rho_{procryst}(\mathbf{r}),$$

где $\rho_{promol}(\mathbf{r})$ и $\rho_{procryst}(\mathbf{r})$ – промолекулярная и прокристаллическая электронные плотности, построенные на основе полученных атомных (сферических) электронных плотностей $\rho_A(\mathbf{r})$. Непрерывная скалярная весовая функция изменяется в пределах $0 < w_a(\mathbf{r}) < 1$ во всем пространстве. Изоповерхность этой функции со значением 0.5 и есть поверхность Хиршфельда [32].

На рис. 9 представлены поверхности Хиршфельда молекул 4P и TMS-4P-TMS с нанесенными на них значениями: электростатического потенциала (а), кратчайших расстояний $d_i$ (б) и $d_e$ (в) от точки поверхности до ближайших внутренних и внешних атомных ядер соответственно, нормализованного контактного расстояния $d_{norm}$ (г) и величины изогнутости поверхности $C$ (д).

На рис. 9а окрашенные красным цветом участки соответствуют отрицательному потенциалу, синим – положительному; белые области – участки поверхности с нулевым потенциалом. Как видно, участки поверхности, расположенные параллельно фенильным кольцам, характеризуются максимальными значениями отрицательного потенциала, а расположенные около атомов водорода участки поверхности имеют максимальный положительный потенциал. Из-за неплоской конформации сопряженного ядра молекулы TMS-4P-TMS области отрицательного потенциала на поверхности Хиршфельда волнообразно деформированы в сравнении с молекулой 4P. Также небольшие области с отрицательным потенциалом меньшего значения присутствуют на поверхности вблизи концевых триметилсилильных групп.

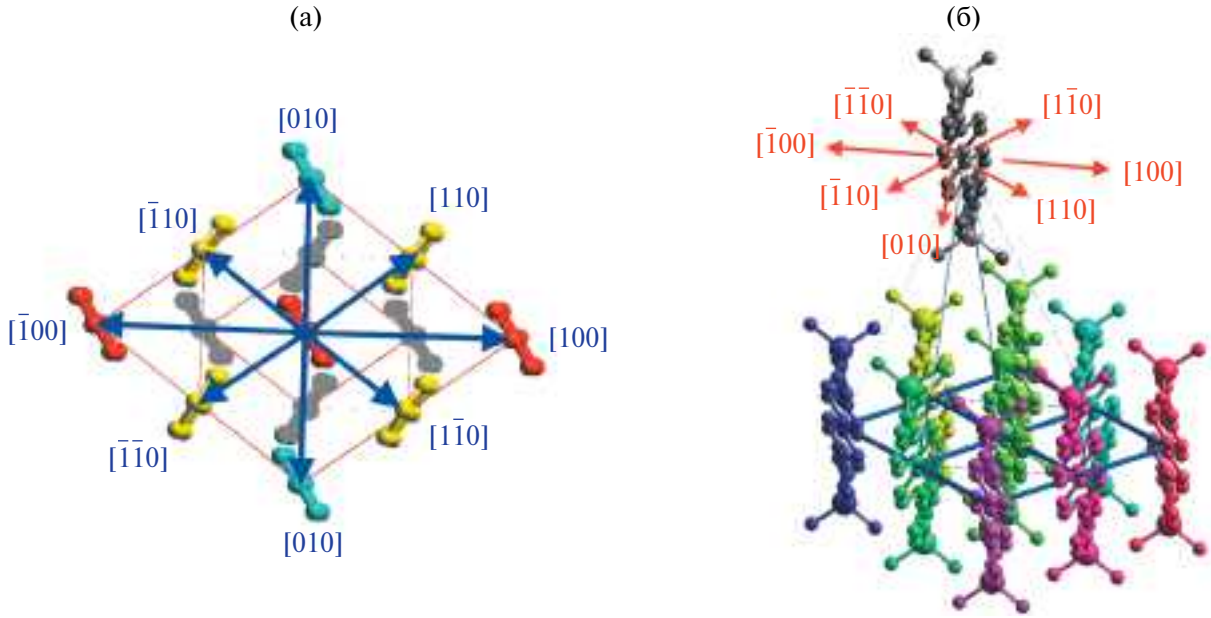


**Рис. 8.** Схема взаимодействий между ближайшими соседями в кристаллах 4P (а) и TMS-4P-TMS (б) (на рис. а серые и цветные молекулы 4P находятся в разных монослоях).

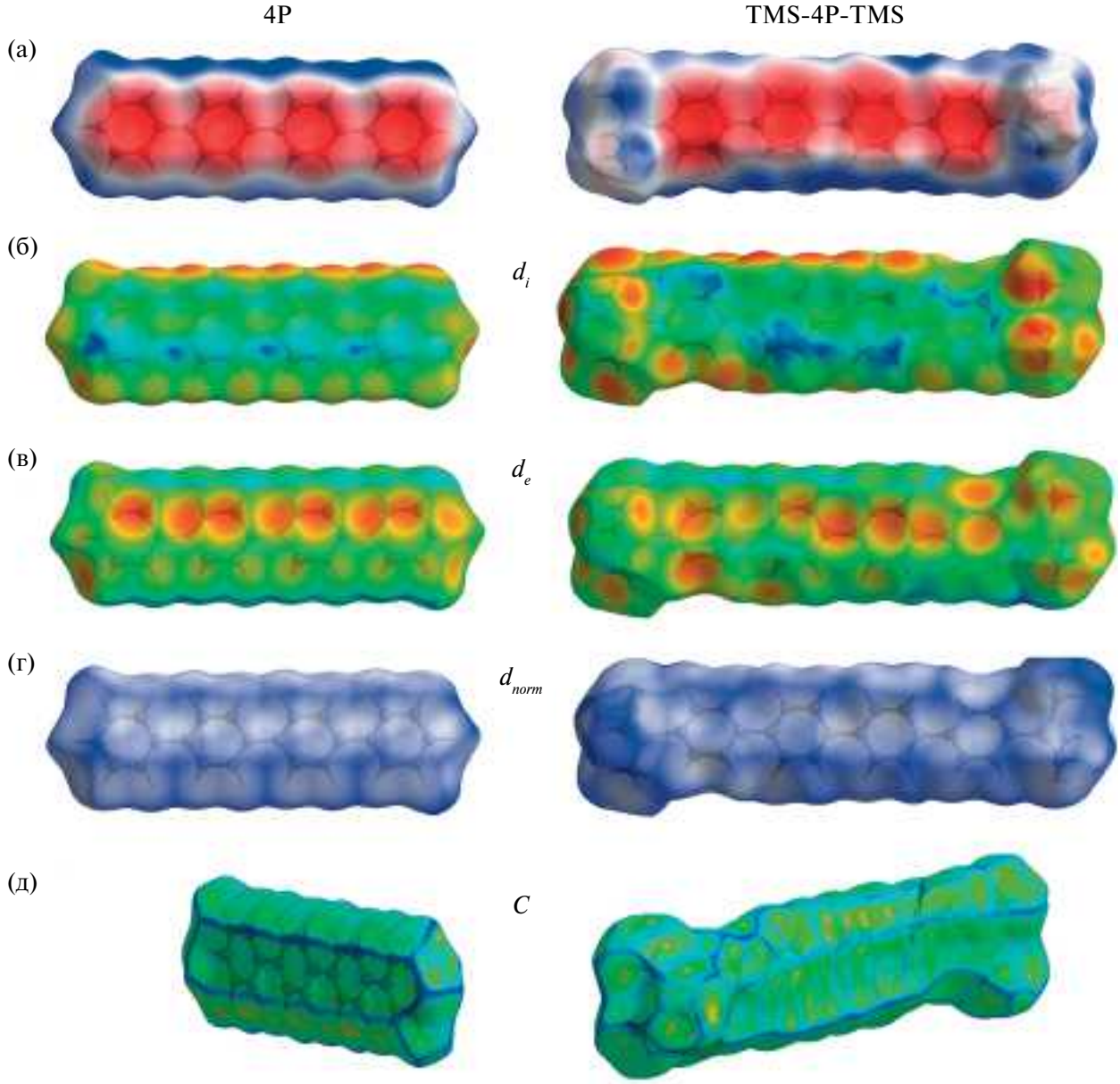


**Рис. 9.** Поверхности Хиршфельда молекул 4P и TMS-4P-TMS в кристалле с нанесенными значениями: электростатического потенциала в диапазоне ±0.02 отн. ед. (а); $d_i$ в диапазоне 1.050 (красный)–2.550 Å (синий) (б); $d_e$ в диапазоне 1.000 (красный)–2.550 Å (синий) (в); $d_{norm}$ в диапазоне 0.0 (белый)–1.2 (синий) отн. ед. (г); изогнутости в диапазоне от –4.00 (зеленые участки) до 0.40 отн. ед. (синие границы) (д).

Наиболее близко к поверхности Хиршфельда с внутренней стороны на расстоянии $d_i$ и с внешней стороны на расстоянии $d_e$ расположены ядра атомов водорода. На рис. 9б и 9в данные участки окрашены красным и имеют округлую форму. Наиболее удаленно от поверхности Хиршфельда как с внутренней, так и внешней стороны расположены атомы углерода сопряженного ядра молекул, на что указывают окрашенные синим участки на рис. 9б, 9в.

Нормализованное контактное расстояние определяется как сумма нормализованных на ван-дер-ваальсов радиус атома расстояний:

$$d_{norm} = d_{|i|} + d_{|e|},$$

где

$$d_{|i|} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}},\ d_{|e|} = \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}},$$

$r_i^{vdw}$ и $r_e^{vdw}$ – ван-дер-ваальсов радиус внутренних и внешних атомов. На поверхности $d_{norm}$, где межмолекулярные контакты между атомами короче, чем сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов, они окрашены красным, более длинные, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов, контакты окрашены синим, и окрашены белым, когда длина контактов практически равна сумме ван-дер-ваальсовых

радиусов данных атомов [29]. На поверхности $d_{norm}$ исследуемых молекул нет красных пятен, что говорит об отсутствии в кристаллах 4P и TMS-4P-TMS контактов короче, чем сумма соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов (рис. 9г). Значительные синие области на поверхности $d_{norm}$ в районе концевых триметилсилильных групп молекулы TMS-4P-TMS указывают на повышенное в сравнении с 4P количество длинных торцевых контактов, что согласуется со схемой, представленной на рис. 8б.

Изогнутость *C* (от англ. curvedness) является функцией среднеквадратичной кривизны поверхности. Плоские участки поверхности имеют низкую изогнутость (окрашены зеленым на рис. 9д), а участки с высокой изогнутостью имеют высокую кривизну (синие граничные области на рис. 9д). Области на поверхности Хиршфельда с высокой изогнутостью имеют тенденцию делить поверхность на пятна контакта с каждой соседней молекулой, так что изогнутость поверхности Хиршфельда можно использовать для определения координационного числа в кристалле. В данном случае на боковой поверхности молекул имеется по шесть пятен контактов с ближайшими соседями. То есть контакты с ближайшими соседями в направлениях [100] (рис. 8) дают незначительный вклад в боковые взаимодействия (табл. 3) и поэтому их можно исключить из первого координационного окружения. С торцевых сторон на поверхности *C* у молекулы 4P по четыре пятна (три крупных и одно малое), а у TMS-4P-TMS значительно больше.

На рис. 10 представлены 2D-графики “отпечатков пальцев” межмолекулярных взаимодействий в кристаллах 4P и TMS-4P-TMS. Данные двумерные графики представляют визуальную сводку частоты каждой комбинации $d_i$ и $d_e$ на поверхности Хиршфельда молекулы. Цветом на графике “отпечатков пальцев” обозначены интенсивности контактов: наиболее слабые – синим и далее по спектру по мере увеличения интенсивности взаимодействия вплоть до красного цвета. Таким образом, графики “отпечатков пальца” как функция интенсивности взаимодействия в координатах ($d_i$, $d_e$) характеризуют все межмолекулярные контакты одновременно и дают количественное представление о природе и типе связей между молекулами в кристалле. На рис. 10 также показаны разложения графиков “отпечатков пальцев” для основных двух типов контактов, имеющих место в кристаллах 4P и

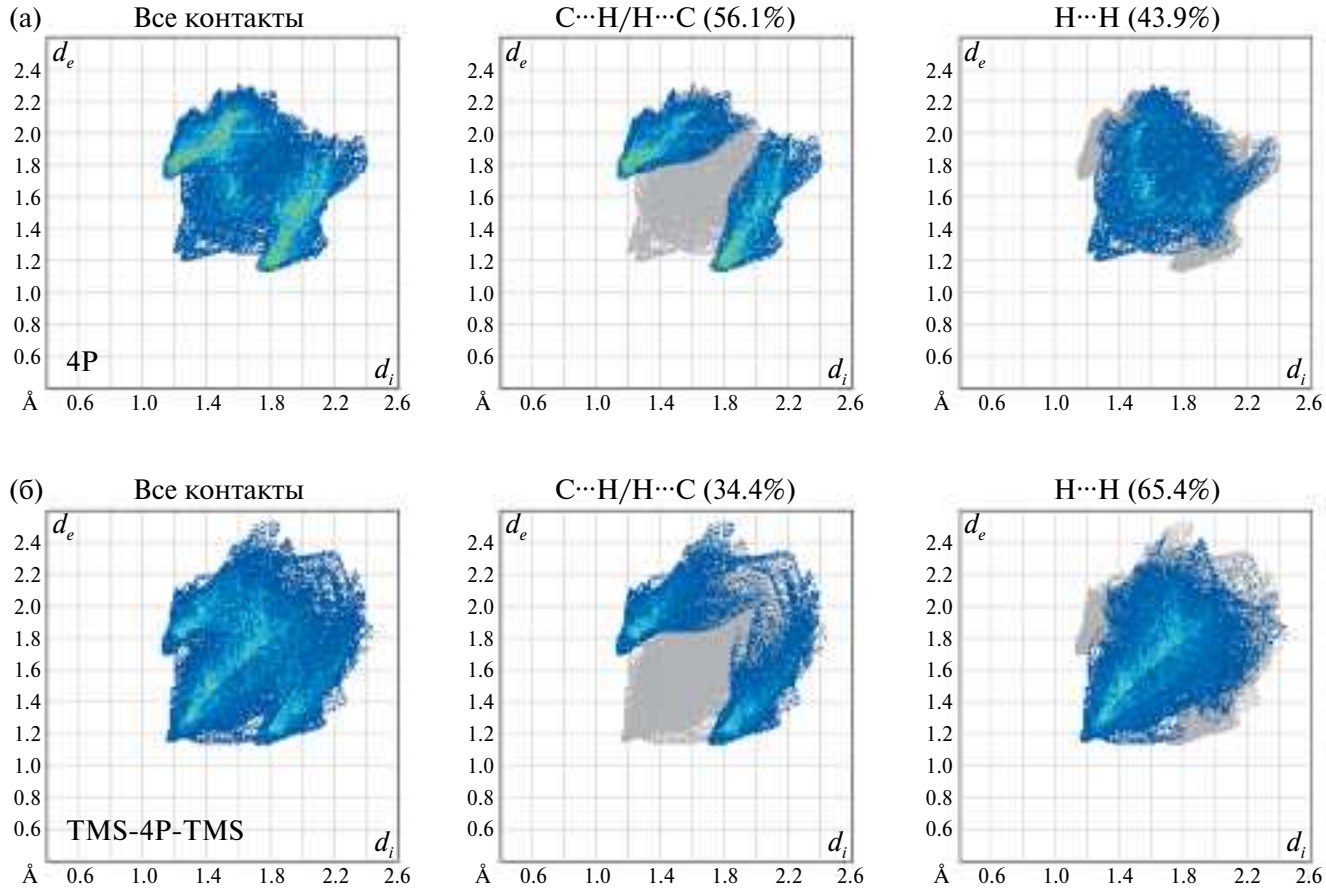


**Рис. 10.** 2D-графики “отпечатков пальцев”, характеризующие взаимодействия между ближайшими молекулами в кристаллах 4P (а) и TMS-4P-TMS (б). Показаны доли контактов C···H и H···H и их распределение по области “отпечатка пальца”.

TMS-4P-TMS: C···H и H···H. Относительно диагонали $d_e = d_i$ образ двумерного “отпечатка пальца” имеет псевдозеркальную симметрию.

Как видно из представленных на рис. 10 2D-графиков, длины контактов, определяемые суммой $d_i + d_e$, для 4P лежат в интервале 2.4–4.2 Å, а для TMS-4P-TMS – в интервале 2.3–4.3 Å. Область C···H-контактов на графиках “отпечатков пальцев” образует так называемые “крылья”. H···H-контакты сосредоточены в центральной области двумерных графиков и частично представлены в “крыльях”.

В кристалле 4P доля C···H-контактов составляет 56.1%, остальные 43.9% приходятся на H···H-взаимодействия (рис. 10а). Как видно из рис. 10а, наиболее интенсивные C···H-взаимодействия лежат в интервале от 2.9 до 3.3 Å. Наиболее интенсивные H···H-контакты лежат в области значений $d_i + d_e$ от 3.0 до 3.5 Å.

Для кристалла TMS-4P-TMS наблюдается значительное перераспределение по вкладам контактов (рис. 10б). Доля C···H-контактов снижается до 34.4%, а вклад H···H-взаимодействий увеличивается до 65.4%. Интенсивность C···H-взаимодействий значительно снижена, при этом интенсивность H···H заметно выше в сравнении с кристаллом 4P. Наиболее интенсивные C···H-взаимодействия лежат в интервале от 3.0 до 3.4 Å. Наиболее интенсивные H···H-контакты лежат на диагонали $d_e = d_i$ в интервале от 2.4 до 3.6 Å.

В кристалле 4P основной вклад в C···H-контакты дают C–H···π-взаимодействия, схема которых представлена на рис. 11а. Наиболее короткий C–H···π-контакт имеет длину 2.87 Å. В C–H···π-взаимодействия включено все сопряженное ядро молекулы 4P. В кристалле TMS-4P-TMS молекулы упакованы со смещением друг относительно друга, которое приблизительно соответствует длине фенильной группы. Поэтому парные C–H···π-взаимодействия между сопряженными ядрами молекул обеспечены лишь тремя фенильными звеньями, а четвертое участвует в C–H···π- и C–H···C–Si-контактах с атомами концевой триметилсилильной группы (рис. 11б). Между молекулами TMS-4P-TMS наиболее короткие C–H···π-контакты имеют длину 2.86 Å. Таким образом, благодаря сдвигу между ближайшими молекулами TMS-4P-TMS в кристалле длины коротких C–H···π-контактов не меньше, чем между молекулами в кристалле 4P. Однако доля данных контактов в кристалле TMS-4P-TMS во взаимодействиях между сопряженными ядрами ближайших молекул заметно меньше, что, по всей видимости, должно негативно сказаться на переносе электрических зарядов в кристалле.

С помощью программы CrystalExplorer проанализированы пустые области кристаллических структур исследуемых соединений. Поверхность

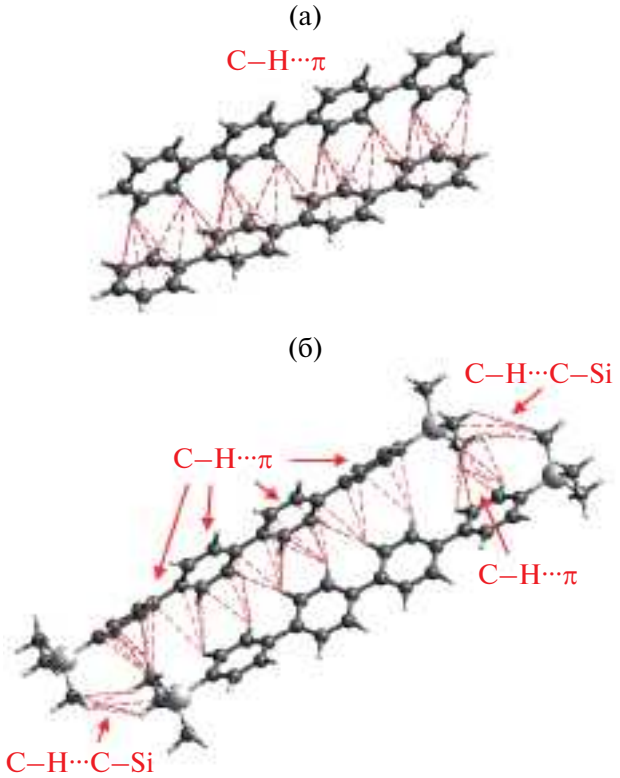


**Рис. 11.** Кратчайшие контакты C–H···C между молекулами 4P (а) и TMS-4P-TMS (б) в кристаллах, длина которых не выше 3.5 Å.

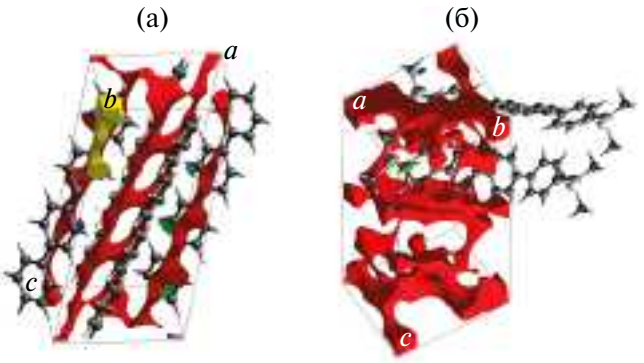


**Рис. 12.** Визуализация пустот в элементарных ячейках кристаллов 4P (а) и TMS-4P-TMS (б) при 20°C (изоповерхность 0.002 э·Å$^{-3}$).

пустот определяется как изоповерхность электронной плотности прокристалла и рассчитывается для всей элементарной ячейки. Такой подход дает меньшее значение доли пустот в элементарной ячейке в сравнении с подходом оценки упаковки молекул в представлении совокупности ван-дер-ваальсовых сфер [38].

Визуализация пустот в элементарных ячейках 4P и TMS-4P-TMS при 20°C представлена на рис. 12, параметры пустот приведены в табл. 5. Как видно, в элементарных ячейках кристаллов исследуемых

**Таблица 5.** Характеристики пустот в элементарных ячейках кристаллов 4P и TMS-4P-TMS при 20°C

| Пустые домены | 4P | | | TMS-4P-TMS | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $S_{\varnothing}$, Å$^2$ | $V_{\varnothing}$, Å$^3$ | η, % | $S_{\varnothing}$, Å$^2$ | $V_{\varnothing}$, Å$^3$ | η, % |
| Красный | 229.18 | 49.29 | 6.19 | 524.08 | 166.84 | 12.71 |
| Желтый | 12.15 | 3.64 | 0.46 | 0.48 | 0.02 | < 0.01 |
| Зеленый | 11.60 | 3.17 | 0.40 | 0.30 | 0.01 | < 0.01 |
| Голубой | 0.57 | 0.05 | < 0.01 | 0.31 | 0.01 | < 0.01 |
| Синий | 0.45 | 0.04 | < 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Пурпурный | 0.37 | 0.03 | < 0.01 | 0.03 | 0.00 | 0.00 |
| Всего | 254.32 | 56.22 | 7.06 | 525.2 | 166.88 | 12.72 |

Примечание. $S_{\varnothing}$ и $V_{\varnothing}$ – площадь поверхности и объем пустого домена, η – доля пустых доменов в элементарной ячейке.

соединений имеются несколько пустых областей, каждая из которых выделена своим цветом. Наиболее крупная пустая область выделена красным цветом и для 4P она занимает 6.19%, а для TMS-4P-TMS – 12.71% от соответствующего объема элементарной ячейки, на остальные пустые области в кристаллах 4P и TMS-4P-TMS приходится 0.87 и 0.01% соответственно. Таким образом, доля пустот в кристаллах TMS-4P-TMS в 1.8 раза выше, чем в кристаллах 4P. Структура главных пустых доменов (выделена красным на рис. 12) характеризуется наличием выделенного вдоль главной оси молекул направления внутри элементарной ячейки. В результате в кристаллах исследуемых соединений пустые области формируют сплошные каналы, направленные вдоль главных осей молекул: для 4P – вдоль нормали к плоскости $(10\bar{7})$, для TMS-4P-TMS – вдоль нормали к плоскости $(0\bar{2}3)$.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что кристаллы TMS-4P-TMS значительно лучше разрастаются в растворе, чем кристаллы *пара*-кватерфенила, что связано с более высокой растворимостью и, вероятно, благоприятными особенностями кристаллической упаковки у первого. Коэффициент анизотропии скорости роста, определяемый как отношение толщины кристалла к его длине, для TMS-4P-TMS оказался на 1–2 порядка выше, чем у 4P. Типичная форма кристаллов 4P и TMS-4P-TMS – плоские параллелограммы, построенные на гранях (110), $(\bar{1}10)$ и противоположных им. Согласно выполненным расчетам парных межмолекулярных взаимодействий наиболее сильная связь между ближайшими соседями в кристаллах исследуемых соединений осуществляется в направлениях векторов [110] и $[\bar{1}10]$, что объясняет наиболее быстрый рост кристаллов вдоль данных направлений. Структура кристаллов TMS-4P-TMS, установленная в триклинной пр. гр. $P\bar{1}$ с $Z = 2$, изоструктурна его более короткому гомологу TMS-3P-TMS. Так же как и кристаллы 4P, кристаллы TMS-4P-TMS представляют собой стопку плотноупакованных монослоев в ориентации (001), однако наличие концевых триметилсилильных групп приводит к значительным изменениям в упаковке молекул: к троекратному увеличению наклона молекул к базальной плоскости монослоя и заметному снижению доли C–H···π-взаимодействий между сопряженными ядрами молекул, что в целом выражается в более рыхлой упаковке молекул в кристалле. В отличие от 4P кристаллы TMS-4P-TMS стабильны в диапазоне температур от –188 до 127°C, при этом у них наблюдается полиморфный переход в высокотемпературную фазу в интервале 136–155°C. Таким образом, массивные концевые триметилсилильные заместители выполняют стабилизирующую роль для кристаллической структуры при низких и комнатных температурах. Анализ поверхности Хиршфельда молекул в кристалле показал, что если для 4P наибольший вклад в межмолекулярные взаимодействия дают C–H···π-контакты (56.1%), то для TMS-4P-TMS имеет место значительное перераспределение в пользу H···H-контактов (65.4%). Анализ пустот в кристаллической структуре, выполненный на основе определения изоповерхности электронной плотности прокристалла, показал, что их доля в кристалле TMS-4P-TMS в 1.8 раза выше, чем в кристаллах 4P, при этом в кристаллах исследуемых соединений пустые области формируют сплошные каналы, направленные вдоль главных осей молекул.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ried W., Freitag D.* // Angew. Chem. 1968. V. 80. P. 932. https://doi.org/10.1002/ange.19680802203
2. *Noren G.K., Stille J.K.* // J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 1971. V. 5. P. 385. https://doi.org/10.1002/pol.1971.230050105

3. *Attia A.A., Saadeldin M.M., Soliman H.S. et al.* // Opt. Mater. 2016. V. 62. P. 711. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.10.046
4. *Berlman I.B.* Handbook of florescence spectra of Aromatic Molecules. 2d ed. N.Y.; London: Academic Press, 1971. 473.
5. *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
6. *Postnikov V.A., Sorokina N.I., Lyasnikova M.S. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. P. 363. https://doi.org/10.3390/cryst10050363
7. *Quochi F., Saba M., Cordelia F. et al.* // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 3017. https://doi.org/10.1002/adma.200800509
8. *Cao M., Zhang C., Cai Z. et al.* // Nat. Commun. 2019. V. 10 (756). https://doi.org/10.1038/s41467-019-08573-8
9. *Кулишов А.А.* Дис. “Особенности роста кристаллов линейных сопряженных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов”... к-та физ.-мат. наук. М.: ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 2022.
10. *Давыдов А.С.* Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Киев: Изд-во АН УССР, 1951. 176 с.
11. *Mabbs R., Nijegorodov N., Downey W.S.* // Spectrochim. Acta. A. 2003. V. 59. P. 1329. https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00329-3
12. *Lukeš V., Aquino A.J.A., Lischka H. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 7954. https://doi.org/10.1021/jp068496f
13. *Freidzon A.Y., Bagaturyants A.A., Burdakov Y.V. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 13002. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02779
14. *Baudour J.-L., Délugeard Y., Rivet P.* // Acta Cryst. B. 1978. V. 34. P. 625. https://doi.org/10.1107/s0567740878003647
15. *Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 801. https://doi.org/10.1134/s0023476118050247
16. *Cailleau H., Baudour J.L., Meinnel J. et al.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1980. V. 69. P. 7. https://doi.org/10.1039/DC9806900007
17. *Baker K.N., Fratini A.V., Resch T. et al.* // Polymer. 1993. V. 34. P. 1571. https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90313-Y
18. *Szymanski A.* // Mol. Cryst. 1968. V. 3. P. 339. https://doi.org/10.1080/15421406808083450
19. *Athouël L., Resel R., Koch N. et al.* // Synth. Met. 1999. V. 101. P. 627. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00761-9
20. *Darwish A.A.A.* // Infrared Phys. Technol. 2017. V. 82. P. 96. https://doi.org/10.1016/j.infrared.2017.03.004
21. *Attia A.A., Soliman H.S., Saadeldin M.M. et al.* // Synth. Met. 2015. V. 205. P. 139. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.04.003
22. *Постников В.А., Кулишов А.А., Борщев О.В. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2021. № 1. С. 28. https://doi.org/10.31857/s1028096021010131
23. *Postnikov V.A., Yurasik G.A., Kulishov A.A. et al.* // Crystals. 2023. V. 13. P. 1697. https://doi.org/10.3390/cryst13121697
24. *Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A. et al.* // ACS Omega. 2024. V. 9. P. 14932. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08543
25. *Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 152. https://doi.org/10.7868/s0023476118010150
26. *Parashchuk O.D., Mannanov A.A., Konstantinov V.G. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. P. 1800116. https://doi.org/10.1002/adfm.201800116
27. *Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А. и др.* // Журнал физ. химии. 2019. Т. 93. С. 1362. https://doi.org/10.1134/s0044453719090188
28. Rigaku Oxford Diffraction: 1.171.39.46. Rigaku Corporation, Oxford, UK, 2018.
29. *Petrícek V., Dušek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 345. https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737
30. *Palatinus L.* // Acta Cryst. A. 2004. V. 60. P. 604. https://doi.org/10.1107/S0108767304022433
31. *Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K. et al.* CrystalExplorer21: Version 21.5.
32. *Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. P. 1006. https://doi.org/10.1107/S1600576721002910
33. *Smith G.W.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1979. V. 49. P. 207. https://doi.org/10.1080/00268947908070413
34. *Постников В.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С. и др.* // Журнал физ. химии. 2021. Т. 95. С. 1101. https://doi.org/10.31857/s0044453721070220
35. *Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др.* Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 401 с.
36. *Hanshaw W., Nutt M., Chickos J.S.* // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. P. 1903. https://doi.org/10.1021/je800300x
37. *Roux M.V., Temprado M., Chickos J.S. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2008. V. 37. P. 1855. https://doi.org/10.1063/1.2955570
38. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.

# CRYSTALS OF *PARA*-QUATERPHENYL AND ITS TRIMETHYLSILYL DERIVATIVE. I. GROWTH FROM SOLUTIONS, STRUCTURE AND CRYSTAL CHEMICAL ANALYSIS BY THE HIRSCHFELD SURFACE METHOD

**© 2024 V. A. Postnikov[a,*], N. I. Sorokina[a], M. S. Lyasnikova[a,**], G. A. Yurasik[a], A. A. Kylishov[a], T. A. Sorokin[a], O. V. Borshchev[b], E. A. Svidchenko[b], N. M. Surin[b]**

[a] *Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

[b] *Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

**e-mail: postva@yandex.ru*

***e-mail: lyasnikova.m@crys.ras.ru*

**Abstract.** The results of crystal growth of para-quaterphenyl (4P) and its derivative – 4,4''-bis(trimethylsilyl)-para-quaterphenyl (TMS-4P-TMS) from solutions are presented. It has been established that TMS-4P-TMS crystals exhibit better growth characteristics compared to 4P. Parameters of phase transitions of 4P and TMS-4P-TMS in closed crucibles were refined using the method of differential scanning calorimetry. The crystal structure of TMS-4P-TMS in the triclinic space group $P\bar{1}$ (Z = 2) has been decrypted for the first time using single-crystal X-ray diffraction and studied over a wide temperature range. Crystallographic analysis of the studied compounds in crystals was performed using the Hirshfeld surface method, and modeling of intermolecular interactions was conducted.