

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

КРИСТАЛЛЫ 4,7-БИС(2,5-ДИМЕТИЛ-[1,1'-БИФЕНИЛ]-4-ИЛ) БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНОГО С КОНЦЕВЫМИ *Н*-ГЕКСИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: РОСТ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ И АБСОРБЦИОННО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. В. А. Постников^{1,*}, Н. И. Сорокина¹, Г. А. Юрасик¹, Т. А. Сорокин¹,
А. А. Кулишов¹, М. С. Лясникова¹, В. В. Попова², Е. А. Свидченко²,
Н. М. Сурин², О. В. Борщев^{2,**}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

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

*E-mail: postva@yandex.ru

**E-mail: borshchev@ispm.ru

Поступила в редакцию 27.07.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 09.09.2024 г.

Представлены исследования кристаллизации и абсорбционно-флуоресцентных свойств линейных сопряженных молекул на основе 2,1,3-бензотиадиазола: 4,7-бис(2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазол (Ph-Ху-ВТД) и 4,7-бис(4'-гексил-2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазол (Hex-Ph-Ху-ВТД). Описан синтез нового производного Hex-Ph-Ху-ВТД. Установлено, что наличие концевых *н*-гексильных заместителей в Hex-Ph-Ху-ВТД приводит к снижению температуры плавления, увеличению растворимости и оказывает положительное воздействие на кристаллизацию в сравнении с Ph-Ху-ВТД. Из раствора гексана выращены монокристаллы Hex-Ph-Ху-ВТД и методом монокристалльной рентгеновской дифракции расшифрована их структура в моноклинной системе (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$). Для растворов в тетрагидрофуране и кристаллов Ph-Ху-ВТД и Hex-Ph-Ху-ВТД получены и проанализированы спектры поглощения и флуоресценции, исследованы квантовый выход и время жизни флуоресценции.

DOI: 10.31857/S0023476124060159, EDN: YGDNEY

ВВЕДЕНИЕ

Поиск и создание новых флуоресцентных соединений играют важную роль в развитии материаловедения органической электроники и фотоники. Среди различных семейств сопряженных молекул линейные олигомеры с центральным 2,1,3-бензотиадиазольным (ВТД) фрагментом являются донорно-акцепторными соединениями с высокими оптико-флуоресцентными характеристиками [1, 2] и могут быть задействованы для широкого круга задач оптоэлектроники [3–6]. Путем добавления к центральному ВТД-фрагменту фенильных групп можно получать термо- и фотоустойчивые соединения с яркой флуоресценцией в диапазоне от 450 до 560 нм [1, 7]. Такие соединения характеризуются высоким квантовым выходом флуоресценции, достигающим 90% в кристаллическом состоянии, и большим стоксовым сдвигом ($3500\text{--}6200\text{ см}^{-1}$). Для разработки электролюминесцентных устройств

(светодиод, светоизлучающий транзистор) приемлемыми полупроводниковыми свойствами обладают линейные молекулы с центральным ВТД-фрагментом, состоящие не менее чем из пяти сопряженных звеньев. Однако из-за низкой растворимости получение с помощью растворных техник тонких кристаллических пленок или объемных кристаллов на основе таких соединений весьма затруднено [8]. Решить данную проблему можно с помощью молекулярных аналогов — производных с концевыми алкильными и боковыми метильными группами заместителей, растворимость которых достаточно высока для получения из растворов кристаллических материалов [8, 9]. В [8] было показано, что введение боковых метильных заместителей увеличивает растворимость в несколько раз и смещает максимум длинноволновой полосы поглощения в область больших частот по сравнению с незамещенным 4,7-ди([1,1'-бифенил]-4-ил) бензотиадиазолом (Ph-Ph-ВТД).

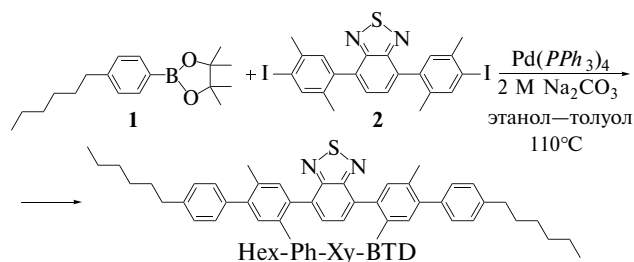


Рис. 1. Схема синтеза Нех-Ph-Ху-ВТД.

Настоящая работа посвящена исследованиям термических характеристик, растворимости, роста, структуры и абсорбционно-флуоресцентных свойств кристаллов производных Ph-Ph-BTD с боковыми метильными заместителями внутреннего фенильного кольца в *para*-положении и концевыми *n*-гексильными заместителями: 4,7-бис(2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазола (Ph-Ху-ВТД) и 4,7-бис(4'-гексил-2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазола (Нех-Ph-Ху-ВТД) (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для синтеза олигомера использовали карбонат натрия (Acros Organics), тетраakis(трифенилфосфин)палладий(0) (Sigma Aldrich); 2-(4-гексилфенил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксисборолан [10] и 4,7-бис(4-йодо-2,5-диметилфенил)-2,1,3-бензотиадиазол были получены по методикам, описанным в [8]. Олигомер Ph-Ху-ВТД синтезировали по методике, описанной ранее [8]. В качестве растворителей для роста кристаллов использовали гексан (ЧДА) и тетрагидрофуран (ТГФ), ЧДА. Для исследования абсорбционно-флуоресцентных свойств использовали ТГФ спектральной чистоты.

Синтез и наработка. Олигомер Нех-Ph-Ху-ВТД синтезировали в соответствии с Pd-катализируемой реакцией кросс-сочетания Сузуки по схеме, представленной на рис. 1. 420 мг (1.5 ммоль) 2-(4-гексилфенил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксисборолана, 390 мг (0.66 ммоль) 4,7-бис(4-йодо-2,5-диметилфенил)-2,1,3-бензотиадиазола, 34 мг (0.03 ммоль) Pd(PPh₃)₄, 2 мл 2 М раствора Na₂CO₃ поместили в колбу, заполненную аргоном, и растворили в смеси 20 мл аргонированного толуола и 2 мл этилового спирта. Реакционную смесь кипятили в течение 90 ч, затем охладили до комнатной температуры, отобрали водный слой и пропустили через слой силикагеля в толуоле. Продукт очищали методом колоночной хроматографии в смеси гексан : толуол (3 : 1) и с помощью перекристаллизации из изопропанола. Получили 144 мг желтоватого порошка с выходом 32%.

Полученный порошок исследовали методом спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H (эталон — хлоро-

форм CH₃Cl). Химический сдвиг 7.62 м.д. (с, 2H), 7.35–7.32 м.д. (м, 6H), 7.27–7.24 м.д. (м, 6H), 7.67 м.д. (м, 4H), 2.33 м.д. (с, 6H), 2.22 м.д. (с, 6H), 1.68 м.д. (м, 4H), 1.27–1.46 м.д. (перекрывающиеся пики, 12H), 0.90 м.д. (м, 6H). На ядрах ¹³C (эталон — CH₃Cl). Химический сдвиг 154.23, 142.00, 141.59, 138.94, 136.11, 134.20, 133.78, 132.79, 132.21, 132.11, 129.40, 129.15, 128.15, 35.79, 31.62, 31.53, 29.19, 22.69, 20.15, 20.08, 14.18. Элементный анализ. Найдено (%): C — 83.52, H — 7.93, N — 4.15, S — 4.71; вычислено (%): C — 83.08, H — 7.88, N — 4.21, S — 4.82.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Тепловые свойства соединений исследовали в диапазоне температур от 25 до 350°C в алюминиевых тиглях методом синхронного термического анализа. Одновременно измеряли тепловой поток (ДСК) и потерю массы (ТГА) на термоаналитическом комплексе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия). Эксперименты проводили на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого аргона на 70 мл/мин при скорости нагрева и охлаждения 10°C/мин.

Определение растворимости и рост кристаллов. Растворимость соединений в гексане при комнатной температуре определяли весовым методом. Рост кристаллов осуществляли методом изотермического испарения растворителя при комнатной температуре (22°C). Подробное описание подготовки растворов и выращивания кристаллов с помощью данных методик приведено в [11, 12]. Морфологию кристаллов исследовали с помощью люминесцентного микроскопа BX 61 (Olympus, Япония) и конфокального микроскопа LEXT OLS 3100 (Olympus, Япония).

Рентгенофазовый анализ. Анализ мелкокристаллической фазы Ph-Ху-ВТД, полученной из раствора в ТГФ, выполнен при комнатной температуре на порошковом рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Излучение CuK_α, λ = 1.54178 Å. Скорость записи 2 град/мин.

Рентгеноструктурные исследования. Для исследования кристаллической структуры образцов Нех-Ph-Ху-ВТД отбирали оптически прозрачные монокристаллы размером не более 0.3 мм и подвергали их первичному рентгеноструктурному исследованию. Для последующих экспериментов выбирали образец, для которого профили дифракционных пиков и сходимость интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений оказались наилучшими. Интенсивности дифракционных отражений от монокристалла Нех-Ph-Ху-ВТД измеряли при температурах 20 и –188°C на рентгеновском дифрактометре 'XtaLAB Synergy R, DW system, HyPix-Arc 150' (Rigaku Oxford Diffraction, Япония). Автоматический выбор ячейки Браве завершился выбором моноклинных

ячеек с параметрами $a = 31.9145(5)$, $b = 6.3864(2)$, $c = 19.4588(7)$ Å, $\beta = 95.953(2)^\circ$ при комнатной температуре и $a = 56.658(1)$, $b = 6.405(1)$, $c = 62.197(2)$ Å, $\beta = 98.13(1)^\circ$ при температуре -188°C . Экспериментальные данные обработаны с помощью программы CrysAlisPro [13]. Кристаллографические расчеты (ввод поправки на аномальное рассеяние, учет поглощения, усреднение эквивалентных по симметрии отражений) осуществляли с использованием комплекса программ Jana2006 [14]. Координаты атомов углерода, азота и серы найдены методом charge flipping по программе Superflip [15] с использованием экспериментальных данных, полученных при комнатной температуре. Установить модель структуры по экспериментальным данным, полученным при температуре -188°C , не удалось. Тепловые параметры атомов углерода, азота и серы в модели монокристалла Hex-Ph-Ху-ВТД уточнены в анизотропном приближении атомов смещения. Координаты атомов водорода в модели монокристалла зафиксированы геометрически.

Измерение спектров поглощения и флуоресценции. Спектры поглощения молекулярных растворов в ТГФ и тонких кристаллических пленок измеряли на спектрофотометре UV-2501PC (Япония, Shimadzu). Спектры флуоресценции измеряли на спектрофотометре-спектрофлуориметре ФЛУОРАН-2 (Россия, ВНИИОФИ). При измерении спектров флуоресценции растворов использовали стандартные кварцевые кюветы 10×10 мм. Квантовый выход флуоресценции определяли по методу оптически разбавленных растворов [16]. В качестве флуоресцентных стандартов использовали растворы родамина 6Ж в этаноле ($QY_F = 0.95$) или РОРОР в циклогексане ($QY_F = 0.93$) [17] с оптической плотностью $\epsilon \times c \times l \leq 0.1$.

Измерения квантового выхода и спектров флуоресценции кристаллических пленок на кварцевой подложке осуществляли в интегрирующей сфере, изготовленной из высокоотражающего политетрафторэтилена. Для калибровки сферы использовали кристаллический тетрафенилбутадиен.

Измерение времени жизни флуоресценции. Кинетику затухания флуоресценции растворов соединений в ТГФ и тонких кристаллических пленок исследовали с помощью спектрофлуориметра с времякоррелированным счетом фотонов FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). Измерения растворов с

оптической плотностью $\epsilon \times c \times l \leq 0.7$ проводили в кварцевой кювете 10×10 мм при 25°C . Тонкие кристаллические пленки соединений формировали с помощью центрифугирования капель растворов в ТГФ объемом 100 мкл, нанесенных на кварцевые стекла $25 \times 25 \times 1$ мм (концентрации растворов составляли $\sim 50\%$ от концентрации насыщенных растворов) на установке CY-SPC8-HAR (Zhengzhou CY Scientific Instrument Co., Китай) при частоте вращения 7000 об./мин. Возбуждение флуоресценции проводилось на длине волны $\lambda_{\text{ex}} = 375 \pm 2$ нм (лазерный диодный источник LDH 375). Сигнал регистрировали на длине волны максимума спектра флуоресценции. Для измерения аппаратной функции прибора для растворов использовали стандартный коллоидный водный раствор кремниевых частиц Ludox, для образцов пленок — кварцевое стекло. Аппроксимацию кинетик затухания проводили с помощью программного обеспечения EasyTau 2.2 (PicoQuant) в приближении моноэкспоненциальной модели как наиболее физически обоснованной. При аппроксимации из экспериментальных данных исключали начальные участки кинетик, на которых аппаратная функция отличалась от нуля. Критерий Пирсона χ^2 для всех аппроксимаций не превышал 1.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Растворимость. Добавление концевых заместителей дало увеличение молярной растворимости S_M в гексане при комнатной температуре для Hex-Ph-Ху-ВТД в 18.5 раза в сравнении с Ph-Ху-ВТД (табл. 1).

ДСК и ТГА. Параметры плавления для Ph-Ху-ВТД и Hex-Ph-Ху-ВТД приведены в табл. 1. На рис. 2 представлены кривые ДСК для Hex-Ph-Ху-ВТД (кривая 1) и Ph-Ху-ВТД (кривая 2).

Крупные эндотермические пики на кривых ДСК в фазе нагрева соответствуют плавлению соединений. Для Hex-Ph-Ху-ВТД температура плавления T_m на 66°C ниже, чем для Ph-Ху-ВТД. На кривой ДСК Hex-Ph-Ху-ВТД в фазе охлаждения при 113°C наблюдается экзотермический пик, характеризующий кристаллизацию расплава. В последующем цикле нагрева и охлаждения термическое поведение образца Hex-Ph-Ху-ВТД воспроизводится. При охлаждении расплава Ph-Ху-ВТД вплоть до комнатной температуры, судя при кривой ДСК,

Таблица 1. Растворимость S_M в гексане при 22°C , параметры плавления и относительная потеря массы $\Delta m/m_0$ образцов исследуемых соединений при нагреве до 350°C

Вещество	M , г/моль	S_M , ммоль/л	T_m , $^\circ\text{C}$	ΔH_m , кДж/моль	$\Delta m/m_0$, %
Ph-Ху-ВТД*	496.7	0.4	230	41	5
Hex-Ph-Ху-ВТД	665.0	7.4	164	37	1

*Данные [8].

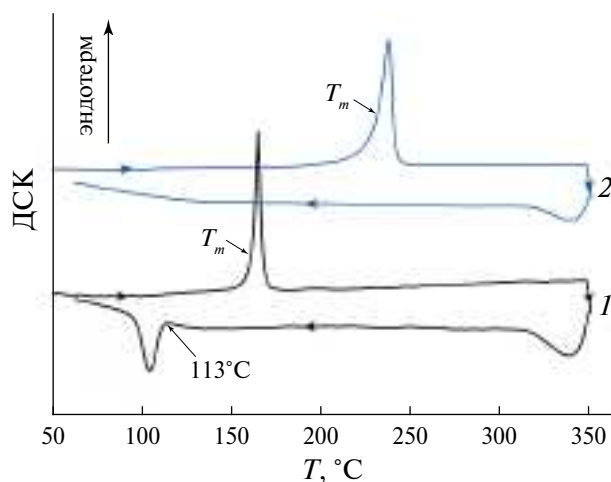


Рис. 2. Кривые ДСК для Нех-Ph-Ху-ВТД (1) и Ph-Ху-ВТД (2).

кристаллизация не наблюдается и, по всей видимости, вещество переходит в стеклообразное состояние [8]. Таким образом, расплав Ph-Ху-ВТД характеризуется более высокой вязкостью, которая существенно затрудняет кристаллизацию вещества. Повышенная вязкость расплава Ph-Ху-ВТД, предположительно, может быть вызвана наличием ассоциации молекул в жидком состоянии и перестройке ближнего порядка с образованием “антикристаллических” кластеров [18], в пользу чего может свидетельствовать более высокая, чем у Нех-Ph-Ху-ВТД, молярная энтальпия плавления ΔH_m (табл. 1), характеризующая степень структурной реорганизации молекул при фазовом превращении. Подытоживая сказанное, можно заключить, что концевые *n*-гексильные заместители в молекулах Нех-Ph-Ху-ВТД при охлаждении расплава для кристаллизации выполняют роль благоприятного фактора молекулярной структуры.

Термогравиметрический анализ показал, что при нагреве соединений до 350°C потеря массы для Нех-Ph-Ху-ВТД и Ph-Ху-ВТД не превышает 1 и 5% соответственно (табл. 1). Таким образом, добавление концевых *n*-гексильных заместителей повышает устойчивость жидкой фазы к испарению.

Рост кристаллов. Кристаллы Ph-Ху-ВТД получали из ТГФ, в котором растворимость более чем в 100 раз выше, чем в гексане [8]. На рис. 3а представлена фотография кристаллов Ph-Ху-ВТД, полученных при медленном упаривании раствора с начальной концентрацией 2 г/л. В результате появлялись бесформенные поликристаллические агрегаты бирюзового цвета длиной до 3 мм. Под УФ-освещением кристаллы хорошо флуоресцируют голубым свечением (рис. 3б).

Для выращивания кристаллов Нех-Ph-Ху-ВТД использовали *n*-гексан с начальной концентрацией в растворе 4.5 г/л. В течение 7 сут были получены пластинчатые, зачастую хорошо ограненные кристаллы длиной до 5 мм и толщиной до 200 мкм (рис. 4а). Габитус кристаллов Нех-Ph-Ху-ВТД небольших размеров (≤ 1 мм), как правило, в виде шестиугольной пластинки с внутренними углами 113° и 123°–124° (рис. 4б). При УФ-освещении кристаллы сильно люминесцируют голубым свечением по краям и на дефектах (рис. 4в). В центре на поверхности развитой грани кристаллов наблюдается вицинальный холмик роста в форме пирамиды, задающий характерную ступенчатую поверхностную микроморфологию (рис. 4г).

Структура кристаллов. Основные кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристаллов Нех-Ph-Ху-ВТД приведены в табл. 2. Информация об исследованной структуре депонирована в

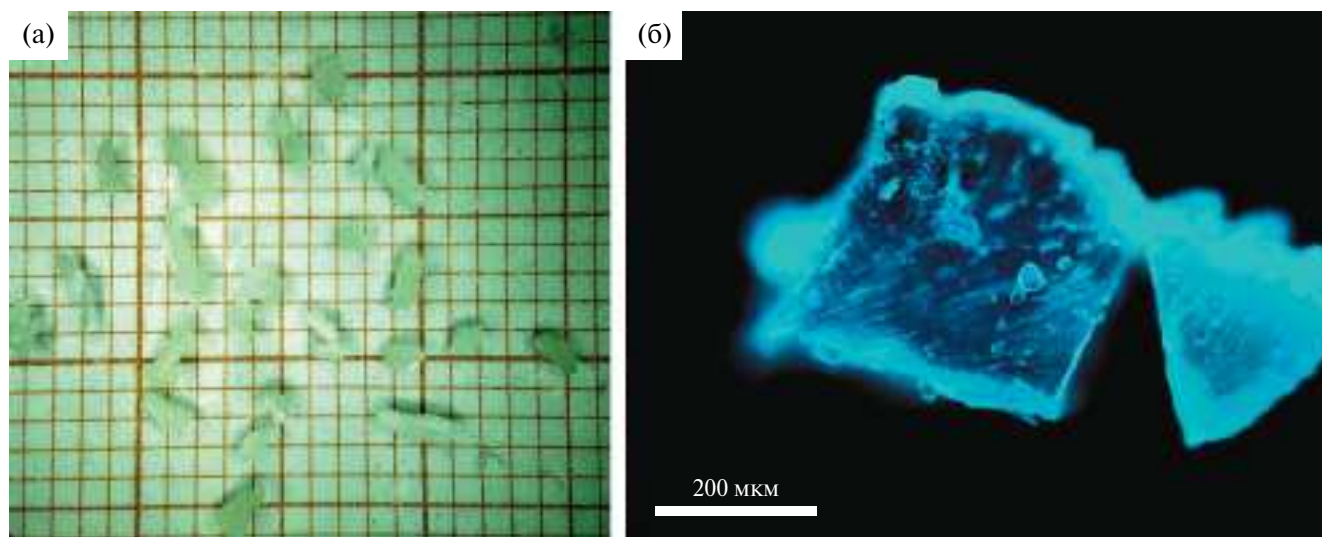


Рис. 3. Кристаллы Ph-Ху-ВТД: на миллиметровой бумаге (а) и люминесцентное изображение кристаллического агрегата (б).

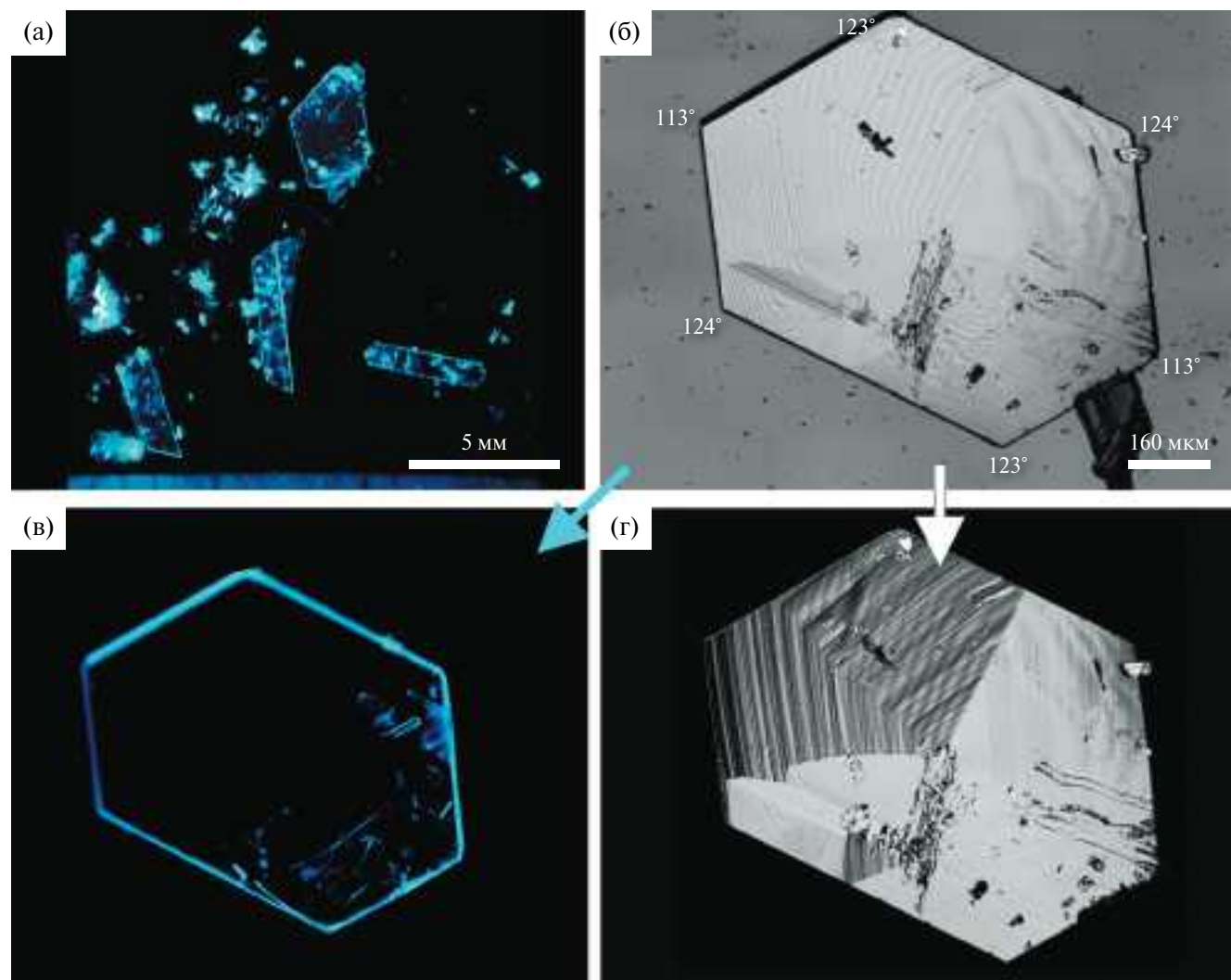


Рис. 4. Кристаллы Нех-Ph-Ху-ВТД: под УФ-освещением (а), конфокальное изображение ограненного кристалла (б) и его изображения в люминесцентном режиме (в) и в режиме дифференциально-интерференционного контраста (г).

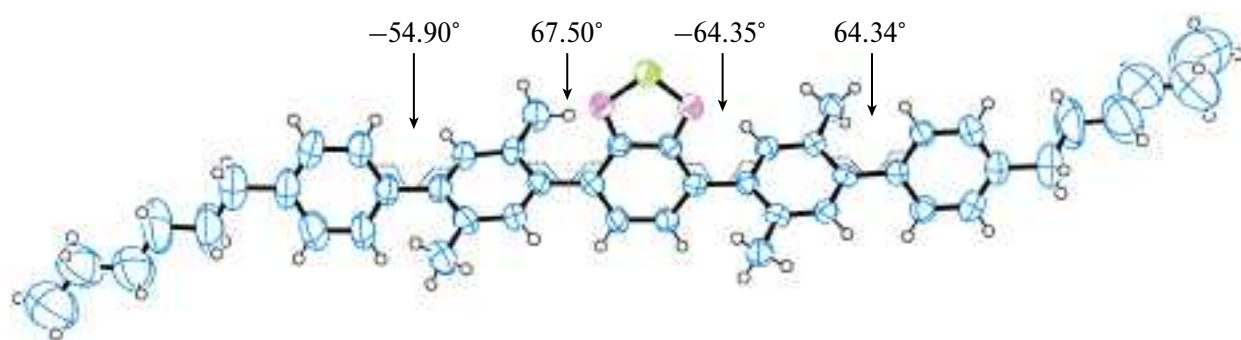


Рис. 5. Конформация молекулы Нех-Ph-Ху-ВТД в ORTEP-представлении с указанием торсионных углов между сопряженными группами (тепловые эллипсоиды с вероятностью на уровне 50%).

Кембриджском банке данных органических структур (CCDC № 2361894).

В асимметричном блоке элементарной ячейки кристалла Нех-Ph-Ху-ВТД находится одна молекула, ее конформация представлена на рис. 5.

В кристалле молекулы асимметричны (точечная группа C_1). Как и ожидалось, за счет отталкивания между атомами водорода в метильных заместителях и атомами фрагментов, непосредственно с ними не связанных, группы *пара*-ксилола значительно

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристаллов Нех-Ph-Ху-BTD

Химическая формула	$C_{46}H_{52}N_2S$
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4
T , °C	20
a , b , c , Å	31.9145(5), 6.3864(2), 19.4588(7)
β , град	95.953(2)
V_0 , Å ³	3944.7(2)
D_x , г/см ³	1.111
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073
μ , мм ⁻¹	0.115
Дифрактометр	XtaLAB Synergy R
Тип сканирования	ω
Учет поглощения	0.500, 1.000
T_{min} , T_{max}	
φ_{max} , град	40.70
Пределы h , k , l	$-57 \leq h \leq 57$, $-9 \leq k \leq 10$, $-35 \leq l \leq 34$
Число отражений: измеренных/независимых, $R_{\text{ср}}/I > 3\sigma(I)$	311147/ 5629, 0.26/ 3241
Метод уточнения	МНК по F
Число уточняемых параметров	442
$R(F)/wR(F)$	0.0579/0.0569
S	1.92
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, э/Å ³	-0.21/0.21

выкручены – торсионные углы на уровне 64°–67°. Внешние фенильные группы относительно кислотных фрагментов также сильно развернуты – торсионные углы между ними на уровне 55°–65° (рис. 5). В молекулах отмечается уширение тепловых эллипсоидов атомов углерода в концевых *n*-гексильных заместителях, что указывает на более высокую амплитуду колебаний атомов в данных позициях.

Структура кристаллов Нех-Ph-Ху-BTD слоистая, сформированная в виде стопки плотнейших слоев толщиной 3.174 нм, ориентированных параллельно плоскости (100) (рис. 6а). Такой способ упаковки молекул объясняет 2D-анизотропный характер роста кристаллов (рис. 4). Плотнейшие слои состоят из направленных вдоль оси *b* плотных рядов трансляционно эквивалентных молекул (рис. 6б). Внутри плотнейшего слоя соседние ряды молекул, направленные вдоль [010], смещены друг относительно друга по оси *a* на расстояние длины концевой *n*-гексильной группы (рис. 6а, 6б). Данные молекулярные ряды можно сгруппировать

попарно относительно общего для них центра симметрии (рис. 6в). Таким образом, внутри плотнейшего слоя имеет место чередование пар рядов трансляционно эквивалентных молекул с той или иной пространственной ориентацией плоскости центрального BTD-фрагмента ((2 3 12) и (2 $\bar{3}$ 12)).

Из-за сложной упаковки молекул поверхность плотнейших монослоев, сформированная концевыми *n*-гексильными группами, имеет специфический рельеф со структурой ориентированных в направлении [010] с периодом *c*/2 каналов глубиной ~0.75 нм (рис. 6а). Можно предположить, что наличие такой поверхностной текстуры облегчает послойный рост кристаллов за счет эффекта комплементарного сцепления соседних слоев.

Между соседними молекулами в кристалле кратчайшие контакты обеспечиваются посредством боковых групп метильных заместителей. Между ближайшими молекулами внутри плотных рядов [010] осуществляются кратчайшие C–H $\cdots$ π -контакты (C17 $\cdots$ H2c30, 2.882 Å), а между молекулами в смежных рядах [010] наиболее короткие H $\cdots$ H-контакты (H1c17 $\cdots$ H3c24, 2.317 Å) (рис. 6б, 6в). Таким образом, наличие боковых метильных заместителей в составе молекулы Нех-Ph-Ху-BTD служит разрыхляющим фактором для упаковки молекул внутри плотнейших слоев.

Опираясь на результаты монокристалльного рентгеноструктурного анализа, при сопоставлении углов между гранями в реальном кристалле (рис. 4б) и в идеальном образе, построенном на фрагменте плотнейшего монослоя, представленном на рис. 7а, можно заключить, что форма плоских кристаллов определяется развитой гранью (100) и набором боковых граней (012), (010) и (01 $\bar{2}$), из которых грань (010) вырождается. Для сравнения на рис. 7б представлена программная реконструкция морфологии кристалла Нех-Ph-Ху-BTD, выполненная с помощью WinXmorph [19].

Рентгеновская порошковая дифрактограмма для Ph-Ху-BTD, подтверждающая кристалличность образуемой в растворе фазы, представлена на рис. 8 (кривая 1). Для сравнения приведена порошковая дифрактограмма для Нех-Ph-Ху-BTD (кривая 2), реконструированная по результатам монокристалльного эксперимента. Как видно, картины рентгеновской дифракции для кристаллов исследуемых соединений в целом существенно различаются. Для кристаллов Ph-Ху-BTD отмечается наличие двух интенсивных пиков при 5.1° и 14.0°. Из условия Вульфа–Брэгга для первого и второго максимумов межплоскостные расстояния соответственно $d_{5.1^\circ} = 1.75$ и $d_{14.0^\circ} = 0.63$ нм. Длина молекулы Ph-Ху-BTD ~2.2 нм. Если предположить, что наиболее интенсивный пик при 5.1° есть результат дифракционного отражения от слоев с плотнейшей упаковкой молекул, тогда к плоскости

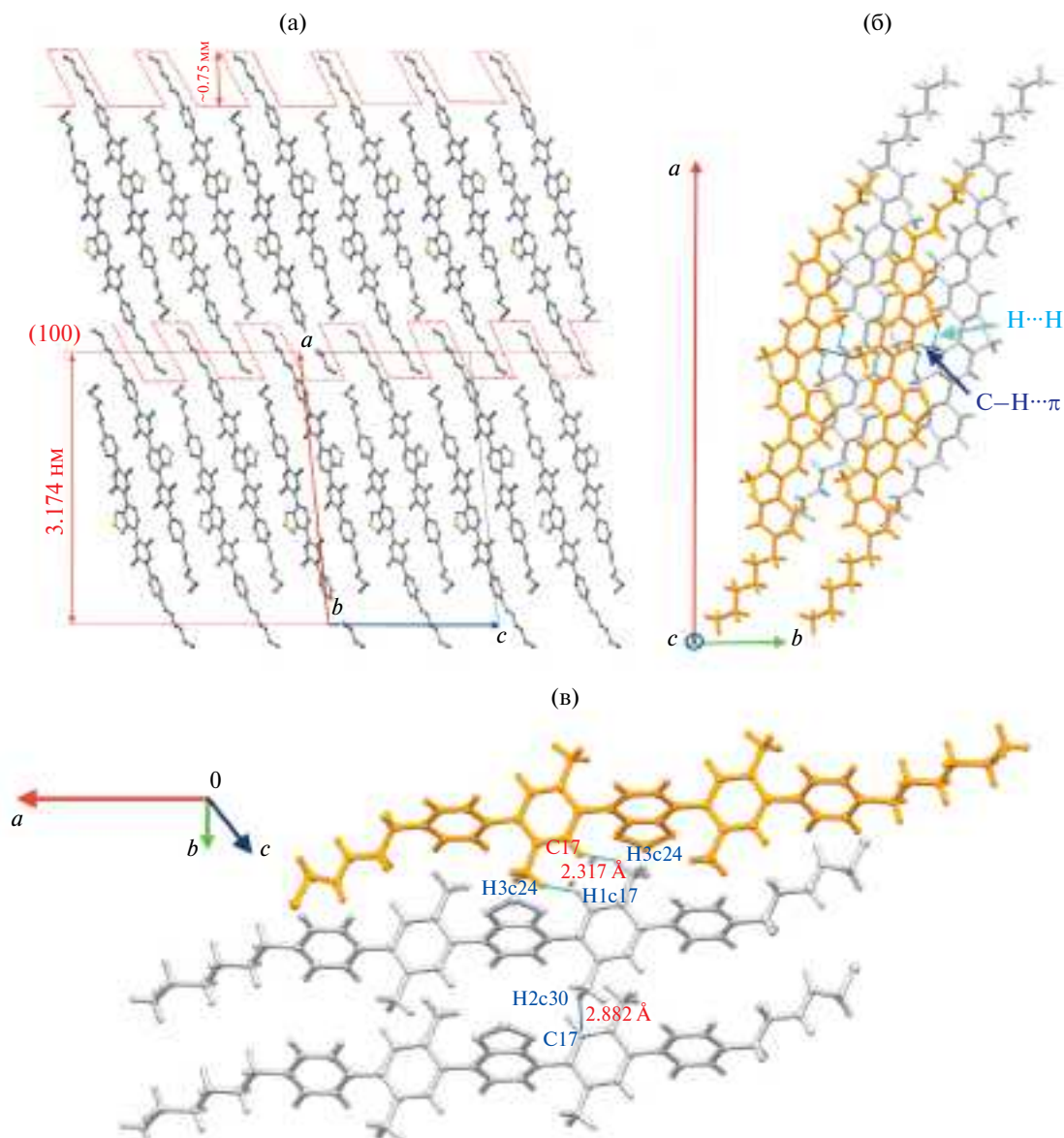


Рис. 6. Структура кристаллов Hex-Ph-Xy-BTD: проекция структуры на плоскость (010) (а), проекция молекул в смежных плотнейших рядах на плоскость (001) с указанием кратчайших $H \cdots H$ - и $C-H \cdots \pi$ -контактов (б), схема кратчайших контактов между ближайшими соседями (в).

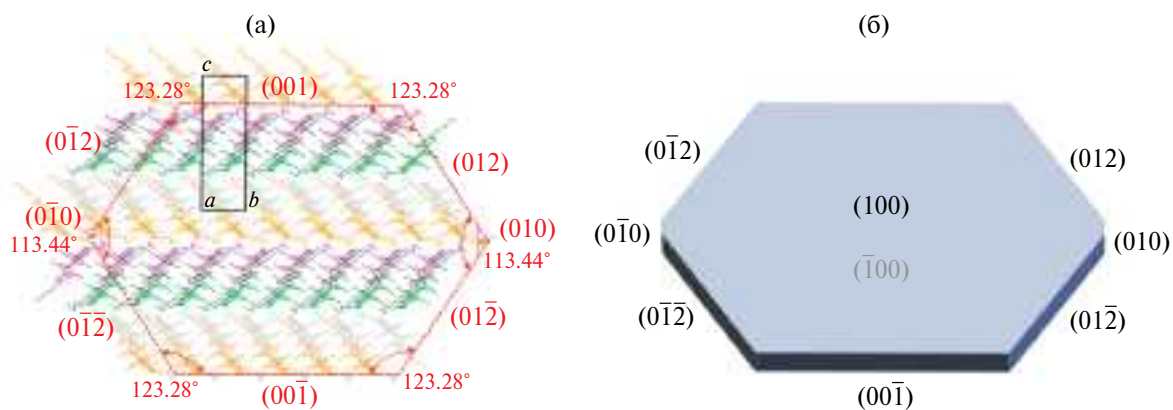


Рис. 7. Элемент кристаллического монослоя в ориентации плоскости (100) (а) и программная реконструкция габитуса кристалла Hex-Ph-Xy-BTD (б).

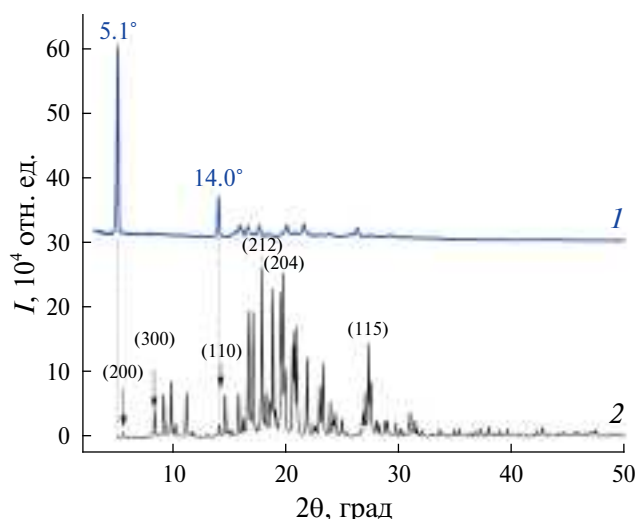


Рис. 8. Рентгеновские порошковые дифрактограммы для Ph-Ху-BTD (1) и Нех-Ph-Ху-BTD (2).

данных монослоев молекулы Ph-Ху-BTD могут быть ориентированы под наклоном 53° . Отметим, что в кристалле Нех-Ph-Ху-BTD положение дифракционного максимума при 14.1° соответствует плоскости (110). В ориентации данной плоскости межплоскостное расстояние $d_{110} = 0.625$ нм, что приблизительно соответствует дистанции между центрами молекул в направлении плотных рядов [010]. Можно предположить, что дифракционной максимум при $2\theta = 14.0^\circ$ в кристалле Ph-Ху-BTD может быть связан с похожей структурной организацией плотнейших слоев.

Абсорбционно-флуоресцентные свойства растворов и кристаллов. Спектры поглощения и флуоресценции растворов и кристаллов соединений Ph-Ху-BTD и Нех-Ph-Ху-BTD представлены на рис. 9. Основные фотофизические характеристики

(значения коэффициентов молярной экстинкции, квантовый выход и время жизни флуоресценции) приведены в табл. 3. В интервале длин волн 285–450 нм спектры поглощения растворов соединений Ph-Ху-BTD и Нех-Ph-Ху-BTD в ТГФ состоят из двух полос: структурной и бесструктурной. Длинноволновая бесструктурная полоса имеет максимум при длине волны 364 нм ($\epsilon_{\max} = 9500$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) у Ph-Ху-BTD и 366 нм ($\epsilon_{\max} = 9800$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) у Нех-Ph-Ху-BTD. Коротковолновая структурная полоса имеет максимум при длине волны 316 нм в спектре поглощения как Ph-Ху-BTD, так и Нех-Ph-Ху-BTD. Коэффициенты молярной экстинкции $\epsilon_{\max}$ на длине волны 316 нм составляют 13400 л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ (Ph-Ху-BTD) и 13100 л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ (Нех-Ph-Ху-BTD). Таким образом, введение *n*-гексильного заместителя оказывает крайне незначительное влияние на спектр поглощения раствора и абсорбционные характеристики Нех-Ph-Ху-BTD в ТГФ.

Спектры флуоресценции растворов состоят из одной широкой бесструктурной полосы с максимумом при длине волны 475 нм (Ph-Ху-BTD) и 479 нм (Нех-Ph-Ху-BTD). Форма спектров флуоресценции соединений практически одинаковая (рис. 9). В растворе квантовый выход флуоресценции Ph-Ху-BTD составляет 91%, Нех-Ph-Ху-BTD – 93%. Время жизни флуоресценции 7.8 нс (Ph-Ху-BTD) и 7.3 нс (Нех-Ph-Ху-BTD). Таким образом, введение *n*-гексильного заместителя также незначительно влияет на спектр флуоресценции раствора и флуоресцентные характеристики Нех-Ph-Ху-BTD в ТГФ.

Спектры поглощения тонких кристаллических пленок на основе соединений Ph-Ху-BTD и Нех-Ph-Ху-BTD представлены на рис. 9. Как и спектры поглощения растворов, они имеют две полосы (структурную и бесструктурную) в интервале длин

Таблица 3. Фотофизические свойства соединений в растворе ТГФ и в поликристаллической пленке

Показатель	Ph-Ху-BTD		Нех-Ph-Ху-BTD	
	ТГФ	кристаллы	ТГФ	кристаллы
$\lambda_{\max}^{abs}$, нм	316/364	318/369	316/366	321/372
$\epsilon_{\max}$, М $^{-1}$ см $^{-1}$	13400/9500		13100/9800	
$\lambda_{\max}^{fluor}$, нм	475	457	479	458
QY, %	91	88	93	89
τ , нс	7.8	5.9	7.3	5.7
k_r , нс $^{-1}$	0.117	0.149	0.127	0.156
k_{nr} , нс $^{-1}$	0.012		0.010	
0–0-переход, см $^{-1}$	24100	23800*	23700	23600*
Сдвиг Стокса, см $^{-1}$	6400	3200*	6450	3000*

*Для кристаллов положение 0–0-перехода и величина сдвига Стокса рассчитаны для спектров центров флуоресценции.

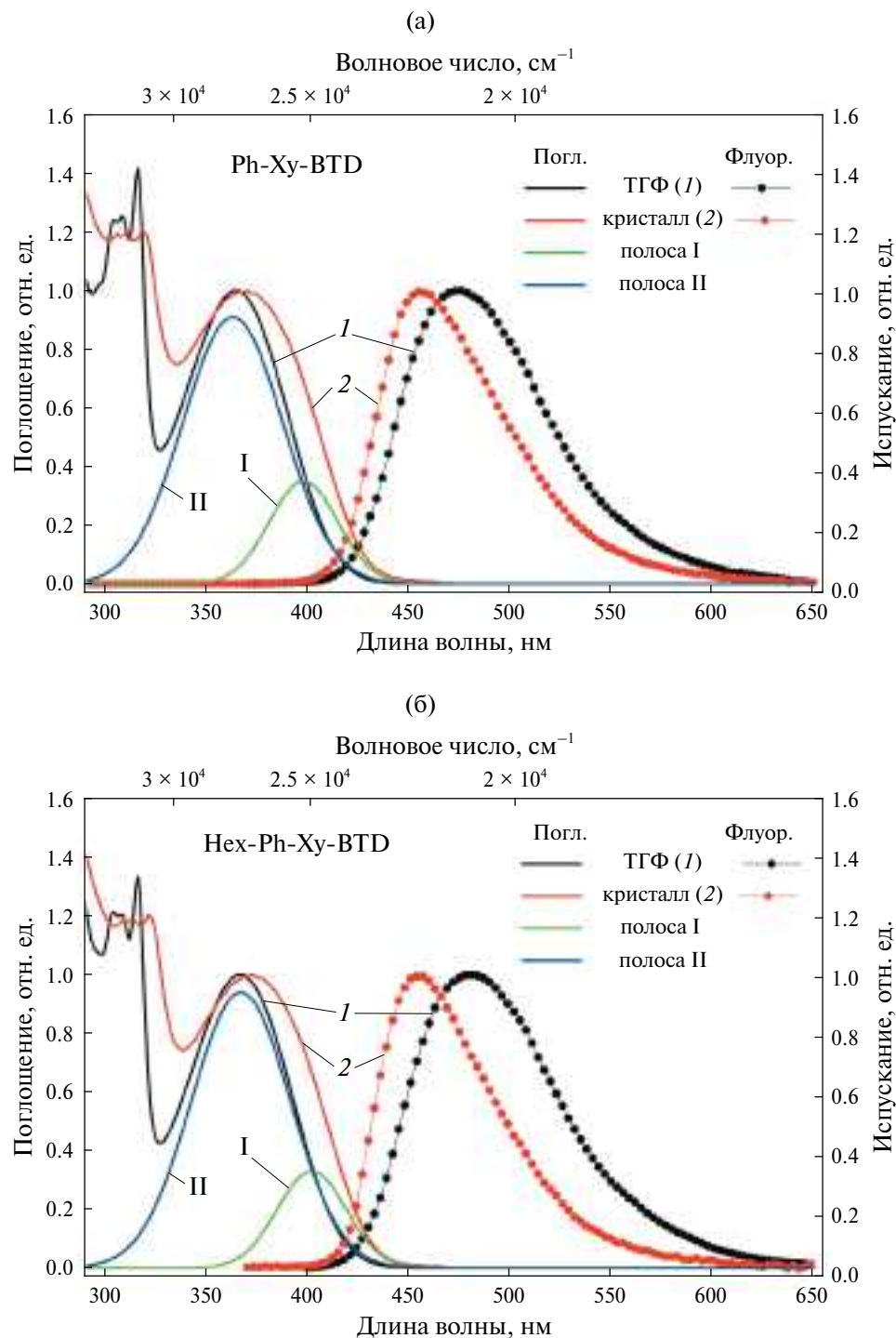


Рис. 9. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции Ph-Ху-ВТД (а) и Нех-Ph-Ху-ВТД (б) в растворе ТГФ и в тонкой поликристаллической пленке (без реабсорбции). Выделение полосы поглощения центров флуоресценции (полоса I) в тонкой поликристаллической пленке. Возбуждение осуществлялось в длинноволновом максимуме поглощения.

волн 285–450 нм. Бесструктурная полоса имеет максимум при длине волны 369 нм (Ph-Ху-ВТД) и 372 нм (Нех-Ph-Ху-ВТД). Структурная полоса имеет максимум при длине волны 318 нм (Ph-Ху-ВТД) и 321 нм (Нех-Ph-Ху-ВТД). Спектры поглощения

кристаллов на основе соединений Ph-Ху-ВТД и Нех-Ph-Ху-ВТД смещены по отношению к спектрам поглощения растворов в сторону меньших частот на 200–500 см^{-1} и сходны со спектрами поглощения соединений в ТГФ. Введение *n*-гексильного

заместителя мало влияет на спектры поглощения кристаллов, как и на спектры поглощения растворов. Следовательно, конформации сопряженных ядер молекул Ph-Ху-BTD и Hex-Ph-Ху-BTD в кристаллах весьма близки.

Длинноволновые полосы поглощения кристаллов существенно уширены по сравнению с соответствующими полосами поглощения растворов. Каждую из них можно представить в виде суммы двух полос поглощения гауссовой формы: интенсивной

коротковолновой – полоса II и слабой длинноволновой – полоса I (рис. 9). Интенсивная полоса II имеет максимум при длине волны 363 нм (Ph-Ху-BTD) и 367 нм (Hex-Ph-Ху-BTD). По положению максимума и спектральной ширине полоса II соответствует длинноволновой полосе в спектрах поглощения растворов соединений Ph-Ху-BTD и Hex-Ph-Ху-BTD в ТГФ (табл. 3). Вероятно, она относится к поглощению света молекулами, конформация которых в кристаллической ячейке является

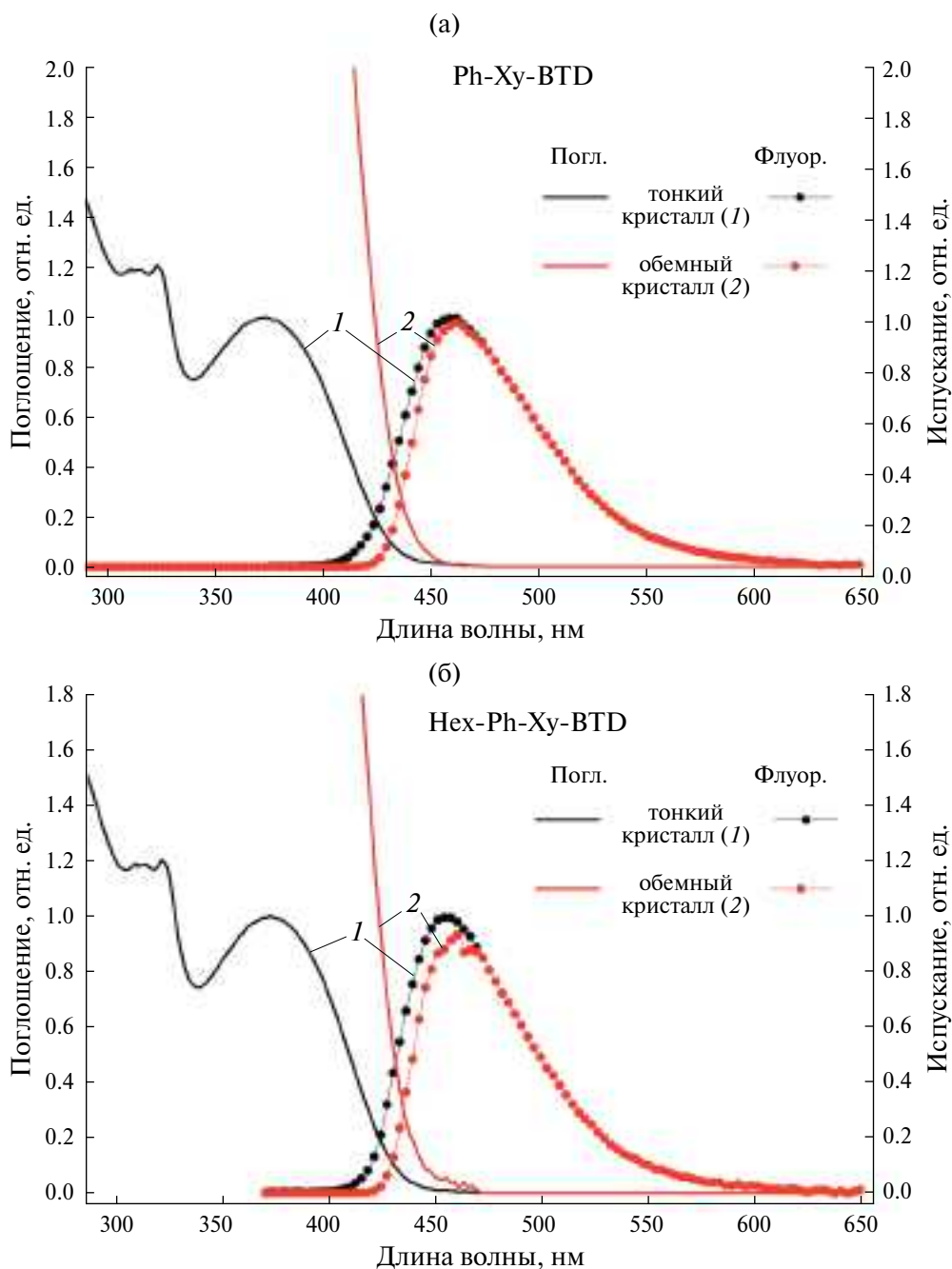


Рис. 10. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции Ph-Ху-BTD (а) и Hex-Ph-Ху-BTD (б) тонкого (1) и объемного (2) кристаллов. Возбуждение осуществлялось в длинноволновом максимуме поглощения.

основной и сходна со средней конформацией молекул Ph-Ху-ВТД и Нех-Ph-Ху-ВТД в ТГФ. Слабая длинноволновая полоса имеет максимум при длине волны 398 нм (Ph-Ху-ВТД) и 402 нм (Нех-Ph-Ху-ВТД). Эта полоса ответственна за поглощение света молекулами с более плоской конформацией, которые служат центрами флуоресценции кристаллов. Вследствие этого для вычисления значений сдвига Стокса используются положения максимумов полосы I. Доля полосы I в суммарной интенсивности длинноволновых полос поглощения кристаллов не превышает 20%.

Спектры флуоресценции (рис. 9) получены для тонких кристаллических пленок. Они совпадают со спектрами объемных кристаллов с точностью до коротковолнового фронта полосы флуоресценции (рис. 10). В спектрах флуоресценции объемных кристаллов исследуемых соединений (рис. 10) этот участок отсутствует вследствие реабсорбции. Положения максимумов спектров флуоресценции кристаллов на основе соединений Ph-Ху-ВТД и Нех-Ph-Ху-ВТД совпадают с точностью до погрешности их определения (457, 458 нм, табл. 3). По отношению к спектрам флуоресценции растворов спектры флуоресценции кристаллов незначительно смещены в область больших частот (на 830, 960 см^{-1}). Спектры поглощения кристаллов, как отмечено выше, смещены по отношению к спектрам поглощения растворов в сторону меньших частот. Вследствие разнонаправленных смещений спектров поглощения и флуоресценции величина сдвига Стокса в кристаллах в 2 раза меньше, чем в растворах (табл. 3). Квантовый выход флуоресценции кристалла Ph-Ху-ВТД составляет 88%, Нех-Ph-Ху-ВТД – 89%. Время жизни флуоресценции 5.9 нс (Ph-Ху-ВТД) и 5.7 нс (Нех-Ph-Ху-ВТД). Таким образом, введение *n*-гексильного заместителя не приводит к существенной разнице между абсорбционно-флуоресцентными характеристиками кристаллов на основе соединений Ph-Ху-ВТД и Нех-Ph-Ху-ВТД.

Итак, введение *n*-гексильного заместителя не привело к появлению существенных различий между абсорбционными и флуоресцентными характеристиками молекул Ph-Ху-ВТД и Нех-Ph-Ху-ВТД как в ТГФ, так и в кристаллах (рис. 9, табл. 3). Более того, абсорбционные и флуоресцентные характеристики растворов и кристаллов близки между собой. Причина такой стабильности абсорбционных и флуоресцентных характеристик кроется в наличии боковых метильных заместителей. Взаимное отталкивание атомов боковых метильных групп и атомов непосредственно с ними не связанных фрагментов (фениленовых и бензотиадиазольного) таково, что для изменения торсионных углов между фрагментами требуется очень большая энергия. То есть боковые метильные группы стабилизируют конформацию сопряженного ядра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что добавление концевых *n*-гексильных заместителей в состав молекулы Ph-Ху-ВТД приводит к увеличению молярной растворимости в гексане в 18.5 раза, снижению температуры плавления более чем на 60°C и повышению устойчивости жидкой фазы к испарению. Наблюдаются существенные различия в фазовом поведении: если при охлаждении расплава для Ph-Ху-ВТД наблюдается склонность к стеклованию, то Нех-Ph-Ху-ВТД стабильно кристаллизуется. Значительно различаются исследуемые соединения по характеру кристаллизации из растворов. В случае Ph-Ху-ВТД из раствора выделяются поликристаллические агрегаты, что, вероятно, указывает на наличие в молекулярном строении факторов, нарушающих дальнейшее упорядочение при формировании кристаллов. Наличие *n*-гексильных концевых групп в составе молекул Нех-Ph-Ху-ВТД кардинально изменяет картину кристаллизации в лучшую сторону. Из растворов в гексане удалось получить плоские ограненные монокристаллы Нех-Ph-Ху-ВТД длиной до 5 мм. Структура кристаллов Нех-Ph-Ху-ВТД установлена в моноклинной системе в пр. гр. $P2_1/c$ ($Z = 4$). Кристаллы Нех-Ph-Ху-ВТД имеют слоистую структуру, характеризующуюся наличием плотноупакованных слоев в ориентации плоскости (100), при этом межслоевое пространство заполнено концевыми алкильными группами. Развернутое положение *пара*-ксилольных групп приводит к отдалению друг от друга центров ближайших молекул, значительно ослабляя нековалентные взаимодействия между их сопряженными ядрами.

Установлено, что наличие концевых *n*-гексильных заместителей не приводит к существенному различию между абсорбционно-флуоресцентными свойствами Нех-Ph-Ху-ВТД и Ph-Ху-ВТД. Причем абсорбционные и флуоресцентные характеристики этих молекул весьма незначительно меняются при переходе от молекулярного раствора к кристаллической фазе. Основной причиной высокой стабильности абсорбционно-флуоресцентных свойств является наличие у молекул Нех-Ph-Ху-ВТД и Ph-Ху-ВТД боковых метильных заместителей. Благодаря метильным заместителям взаимное расположение сопряженных фрагментов (Ph, Ху, ВТД) стабилизировано настолько, что даже сравнительно сильное межмолекулярное взаимодействие (в кристалле) не способно существенным образом изменить конформацию молекул.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00255) с использованием научного оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт” и ЦКП “Центр исследования полимеров” ИСПМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skorotetsky M.S., Krivtsova E.D., Borshchev O.V. et al. // Dye. Pigment. 2018. V. 155. P. 284. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.043>
2. Taylor D., Malcomson T., Zhakeyev A. et al. // Org. Chem. Front. 2022. V. 9. P. 5473. <https://doi.org/10.1039/d2qo01316a>
3. Kostyuchenko A.S., Uliankin E.B., Stasyuk A.J. et al. // J. Org. Chem. 2023. V. 88. P. 5875. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.3c00286>
4. Kono T., Kumaki D., Nishida J.I. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 1218. <https://doi.org/10.1021/cm062889+>
5. Bei Q., Zhang B., Wang K. et al. // Chinese Chem. Lett. 2024. V. 35. P. 108438. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2023.108438>
6. Bhagyanath P.K., Angela M., Asit H. // Mater. Adv. 2024. V. 5. P. 3323. <https://doi.org/10.1039/d4ma00068d>
7. 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>
8. Surin N.M., Svidchenko E.A., Skorotetskii M.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. V. 98. P. 448. <https://doi.org/10.1134/S0036024424030294>
9. Постников В.А., Юрасик Г.А., Кулишов А.А. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 66. С. 967. <https://doi.org/10.31857/s0023476121060266>
10. Sonntag M., Strohrriegl P. // Tetrahedron Lett. 2006. V. 47. P. 8313. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.09.089>
11. Постников В.А., Сорокина Н.И., Кулишов А.А. и др. // Кристаллография. 2023. Т. 68. С. 120. <https://doi.org/10.31857/S0023476123010228>
12. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A. et al. // Acta Cryst. B. 2019. V. 75. P. 1076. <https://doi.org/10.1107/S2052520619012484>
13. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System: 1.171.39.46. Rigaku Corporation, Oxford, UK, 2018.
14. Petríček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
15. Palatinus L. // Acta Cryst. A. 2004. V. 60. P. 604. <https://doi.org/10.1107/S0108767304022433>
16. Demas J.N., Crosby G.A. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 991. <https://doi.org/10.1021/j100678a001>
17. Berlman I.B. Handbook of fluorescence spectra of Aromatic Molecules. 2d ed. N.Y.; London: Academic Press, 1971. 473 p.
18. Уббелодде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Мир, 1969. 420 с.
19. Kaminsky W. // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 382. <https://doi.org/10.1107/S0021889807003986>

CRYSTALS OF 4,7-BIS(2,5-DIMETHYL-[1,1'-BIPHENYL]-4-YL) BENZOTHIADIAZOLE AND ITS DERIVATIVE WITH TERMINAL *N*-HEXYL SUBSTITUTES: GROWTH, STRUCTURE, THERMAL AND ABSORPTION-FLUORESCENT PROPERTIES

V. A. Postnikov^{a,*}, N. I. Sorokina^a, G. A. Yurasik^a, T. A. Sorokin^a, A. A. Kulishov^a, M. S. Lyasnikova^a, V. V. Popova^b, E. A. Svidchenko^b, N. M. Surin^b, O. V. Borshchev^{b,**}

^aShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

^bEnikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: postva@yandex.ru

**e-mail: borshchev@ispm.ru

Abstract. This study presents an investigation into the crystallization and absorptive-fluorescent properties of linear conjugated molecules derived from 2,1,3-benzothiadiazole, specifically 4,7-bis(2,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzothiadiazole (Ph-Xy-BTD) and 4,7-bis(4'-hexyl-2,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzothiadiazole (Hex-Ph-Xy-BTD). The synthesis of a new derivative of Hex-Ph-Xy-BTD is described. It was found that the presence of terminal *n*-hexyl substituents in Hex-Ph-Xy-BTD leads to a lower melting point, increased solubility and has a positive effect on crystallization compared to Ph-Xy-BTD. Single crystals of Hex-Ph-Xy-BTD were grown from hexane solution, and their structure was elucidated using single-crystal X-ray diffraction, confirming a monoclinic system (space group $P2_1/c$, $Z = 4$). Absorption and fluorescence spectra were obtained and analyzed for solutions in tetrahydrofuran as well as for the crystals of Ph-Xy-BTD and Hex-Ph-Xy-BTD, alongside investigations of quantum yield and fluorescence lifetime.