

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. Сорокина¹, М. С. Лясникова^{1,**}, Г. А. Юрасик¹,
А. А. Кулишов¹, Т. А. Сорокин¹, О. В. Борщев², Е. А. Свидченко², Н. М. Сурин²

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: 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 монокристалльной 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: ZBNMNQ

ВВЕДЕНИЕ

Линейные олигофенилы (nP) — 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 nP 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 $n \geq 4$ 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 nP и наличие в асимметричном 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 nP 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 обуславливают 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 *nP* 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 – сольватобонные 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 окончании 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.

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 ΔH_m заметно снизились: для 4P – в 1.42 раза, для TMS-4P-TMS – в 1.24 раза (табл. 1). Полученный результат по ΔH_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

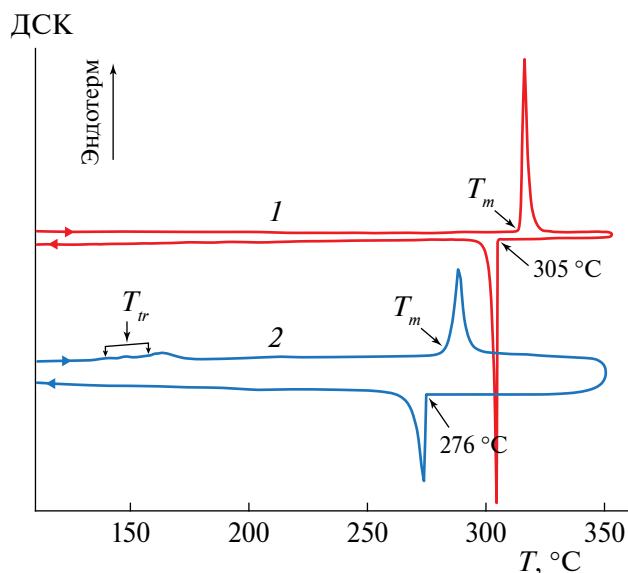


Рис. 1. Кривые ДСК для 4P (1) и TMS-4P-TMS (2).

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 ротового 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	ΔH_{tr} , кДж/моль	T_m , °C	ΔH_m , кДж/моль	ΔS_m , кДж/(моль·К)
4P	306.4			314 314 [27]	43 61 [27]	73
TMS-4P-TMS	450.8	136–155 151 [27]	6.3 2.1 [27]	285 286 [27]	33 41 [27]	59

Примечание. T_{tr} и ΔH_{tr} – температура и энтальпия полиморфного перехода; T_m – температура плавления, ΔH_m и ΔS_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	$\xi \times 10^3$
TMS-4P-TMS	Изопропанол	1.0	5	2	120	16.7	60
		1.0	7	3	320	17.8	106
	Бутанол-1	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
			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].

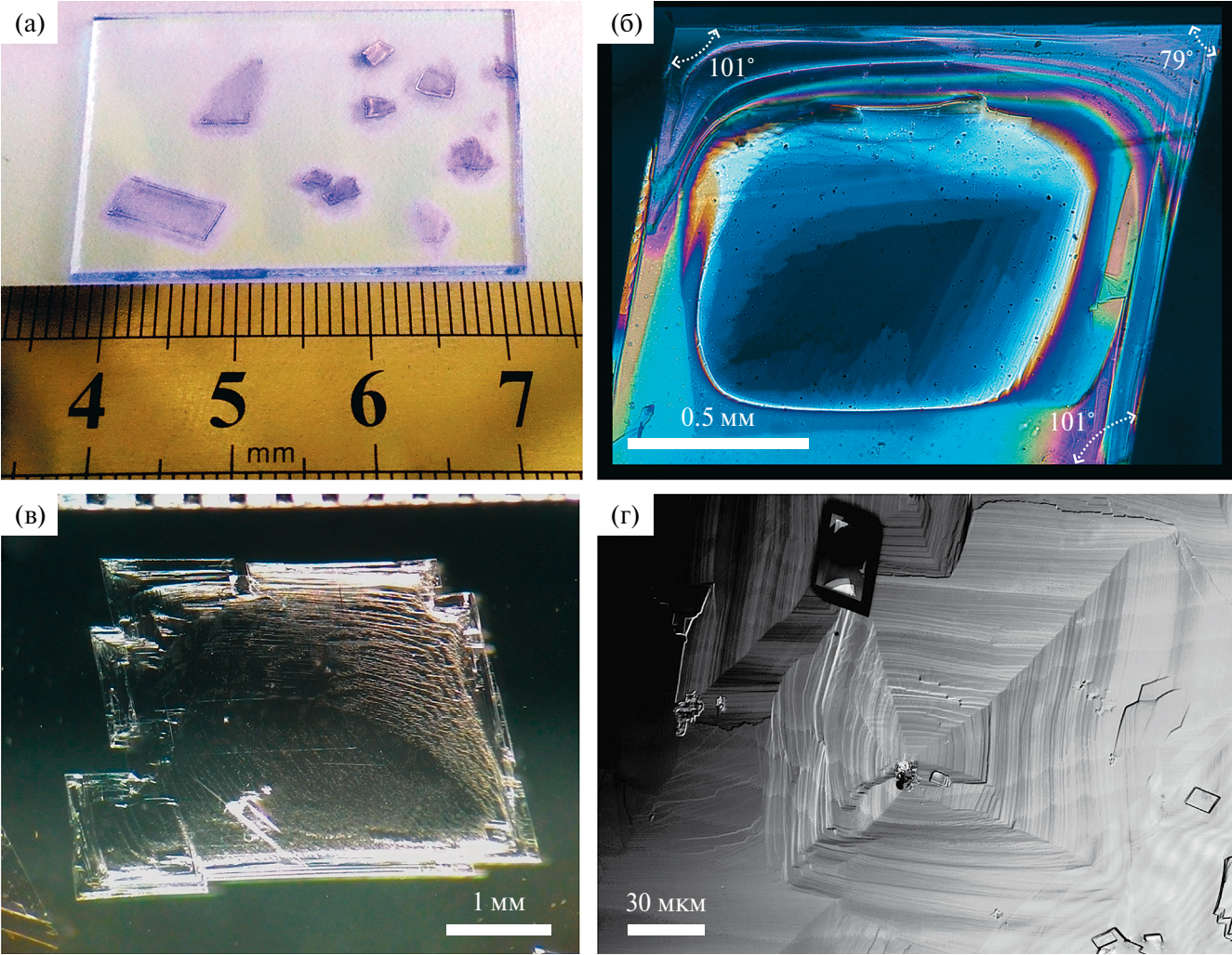


Рис. 2. Кристаллы TMS-4P-TMS: а – на предметном стекле при УФ-подсветке; б – изображение монокристалла в скрещенных поляризаторах; в – изображение крупного монокристалла, сформированного на границе раздел раствор–воздух; г – дислокационная пирамида роста на поверхности кристалла.

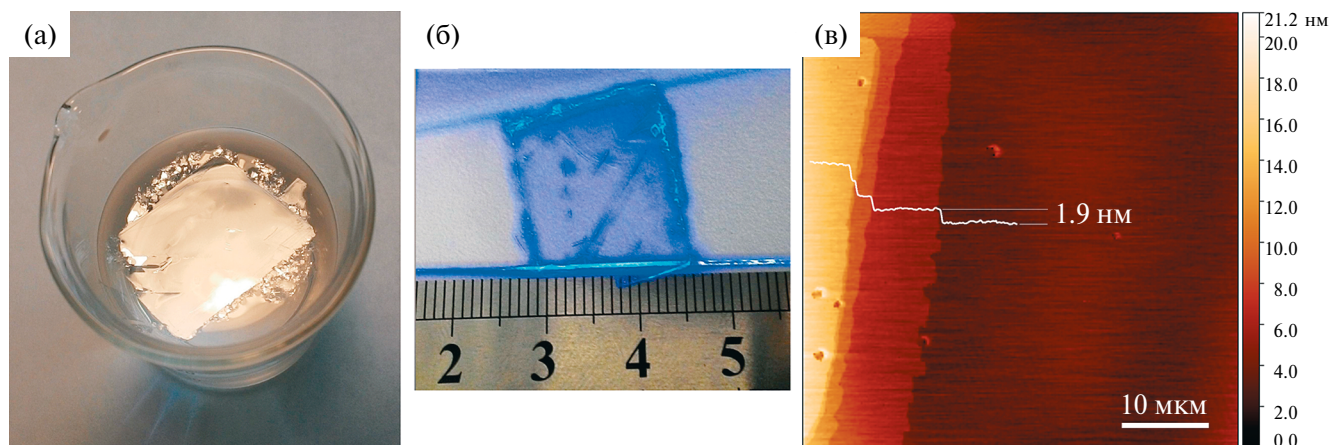


Рис. 3. Крупная монокристаллическая пленка TMS-4P-TMS на поверхности раствора (а) и ее изображение на подложке при УФ-подсветке (б); в — топографическое АСМ-изображение центральной области развитой грани кристалла в ориентации плоскости (001).

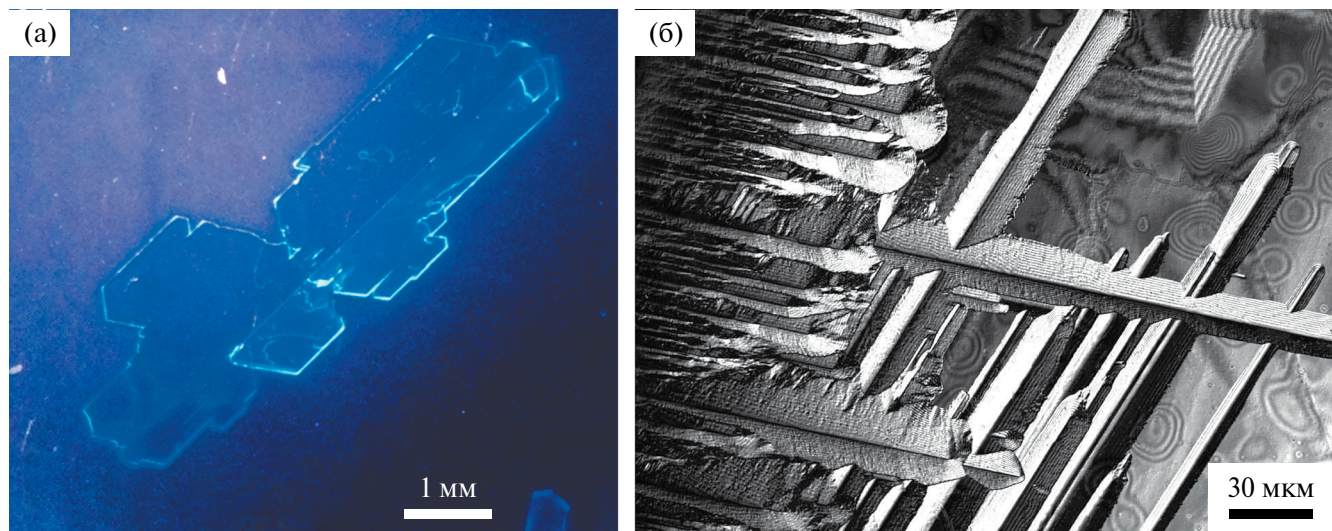


Рис. 4. Кристалл 4P со сростком под УФ-освещением (а) и конфокальное изображение участка его поверхности (б).

удалось в целостности извлечь на предметное стекло (рис. 3б). Его размеры составили $22 \times 18 \text{ мм}^2$ 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 $h = 1.9 \pm 0.1 \text{ нм}$. 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 ξ 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 $\sim 70^\circ$ и $\sim 110^\circ$ [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 утолщенные, 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°С и 4P при температурах –188 и 20°С

[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°С наблюдается увеличение объема элементарной ячейки на 6.9% (табл. 3). Также было проведено исследование кристалла TMS-4P-TMS при 152°С, 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	
<i>T</i> , °С	–188	20	127	–188	20 [25]
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>P</i> $\bar{1}$, 2	<i>P</i> $\bar{1}$, 2	<i>P</i> $\bar{1}$, 2	<i>P</i> $\bar{1}$, 8	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i> , 2
<i>a</i> , Å	7.5185(5)	7.7024(2)	7.8552(4)	11.021(1)	8.071(3)
<i>b</i> , Å	9.1599(6)	9.2629(3)	9.3467(4)	15.933(1)	5.580(1)
<i>c</i> , 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
<i>V</i> _о , Å ³	1263.9(2)	1312.0(1)	1350.9(1)	3096.5	796.4(4)
<i>D</i> _х , г/см ³	1.184	1.141	1.108	1.314	1.278
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073				
μ , мм ^{–1}	0.156	0.150	0.146	0.074	0.072
Дифрактометр	Xcalibur, EosS2				
Тип сканирования	Ω				
θ_{max} , град	34.95	38.59	38.66	34.97	35.00
Число отражений: измеренных/ независимых, <i>R</i> _{уср} / <i>I</i> > 3 σ (<i>I</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 <i>F</i>				
Число уточняемых параметров	425			658	145
<i>R</i> (<i> F </i>)/ <i>wR</i> (<i> F </i>)	0.059/0.071	0.053/0.042	0.044/0.040		0.059/0.052
<i>S</i>	2.51	1.74	1.77		1.88
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	–0.39/1.58	–0.59/1.14	–0.80/1.56		–0.53/0.59

Примечание. *D*_х – рентгенографическая плотность, χ – угол отклонения молекулы от нормали к плоскости (001).

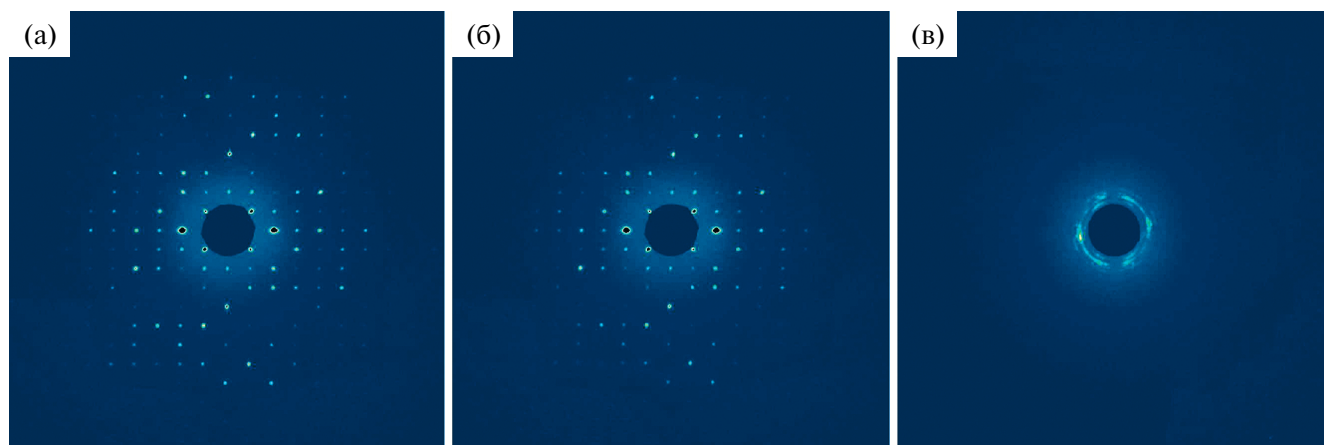


Рис. 5. Дифрактограммы монокристалла TMS-4P-TMS при температурах 20 (а), 127 (б) и 152°С (в).

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

В [25] была уточнена структура кристалла 4P при 20°С 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 $\sim 25^\circ$ (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 $\sim 2.35 \text{ \AA}$, а для фенильных групп радиальное расстояние от оси молекулы до ближайшего ядра атома водорода — около $1.98 \text{ \AA}$. 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 $d_{001} = 1.77 \text{ нм}$, ориентированных относительно плоскости (001) [25]. Структура кристалла TMS-4P-TMS также сформирована из плотноупакованных монослоев толщиной $d_{001} = 1.84 \text{ нм}$, 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 $\chi \approx 17^\circ$, тогда как в кристалле TMS-4P-TMS угол χ 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 расположены

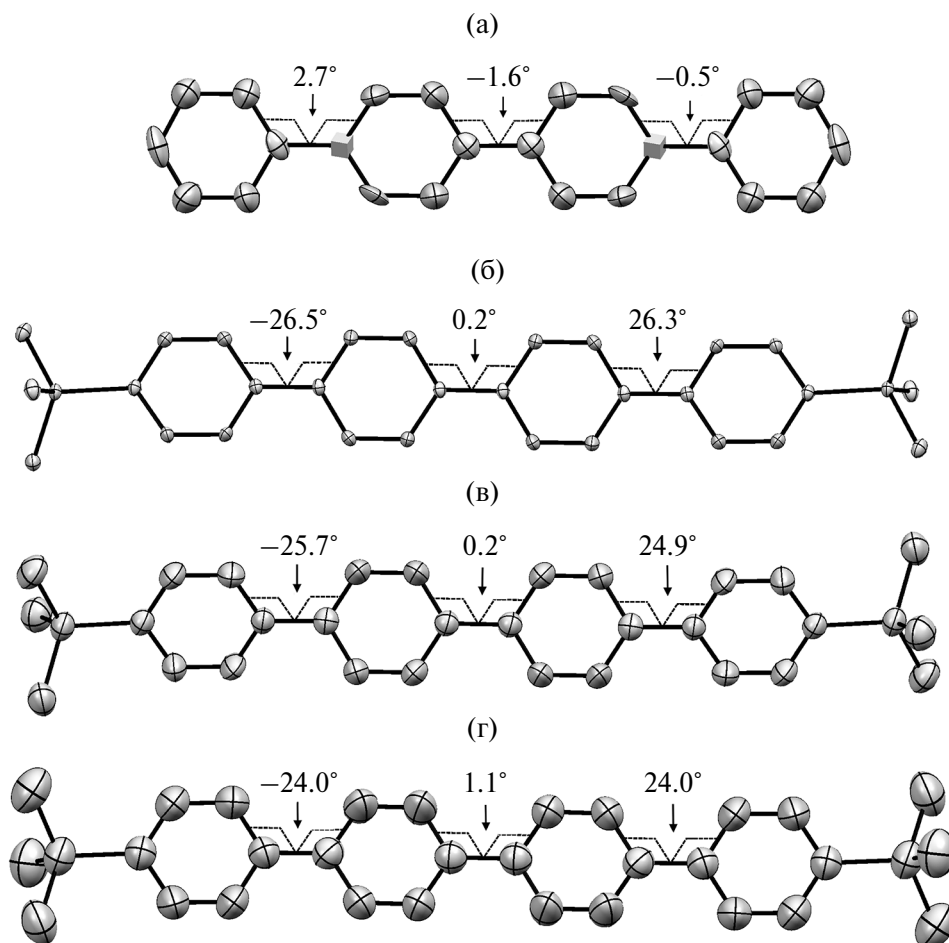


Рис. 6. Конформации молекул в кристалле при различных температурах в ORTEP-представлении (тепловые эллипсоиды с вероятностью 50%): а – 4Р при 20°C; TMS-4P-TMS при –188 (б), 20 (в) и 127°C (г).

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 4Р также является параллелограмм с внутренними углами $\sim 70^\circ$ и $\sim 110^\circ$ [34].

Для обоснования наблюдаемой анизотропии роста кристаллов 4Р 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 4Р в первое координационное окружение входят восемь боковых и по четыре с каждой из сторон торцевых

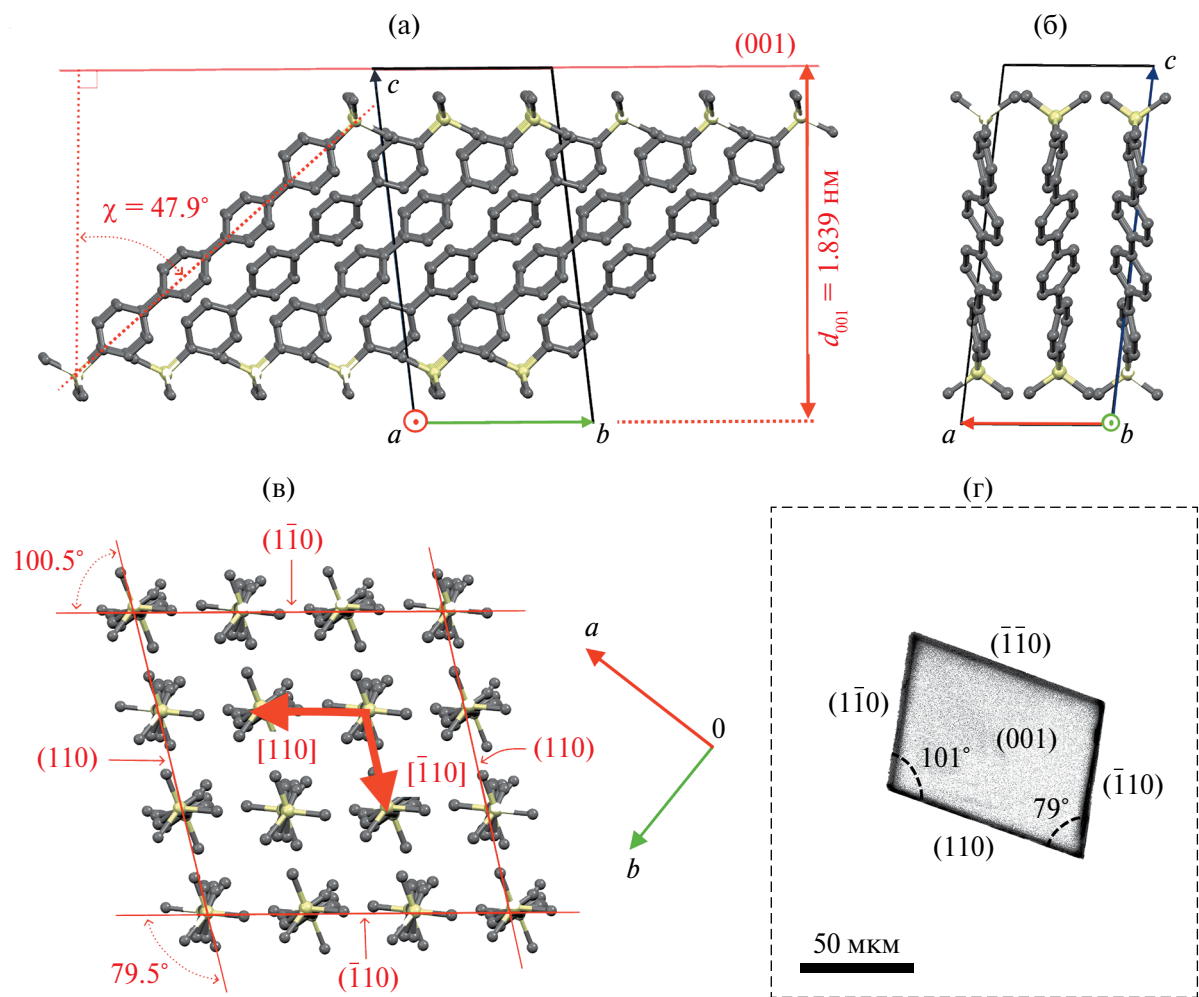


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры TMS-4P-TMS (20°C) на кристаллографические плоскости (100) (а), (010) (б), (012) (в); г — изображение кристалла TMS-4P-TMS с указанием индексов граней.

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]	$\bar{1}\bar{1}0$	Торцевые контакты	Σ_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]	$\bar{1}\bar{1}0$	Торцевые контакты	Σ_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; Σ_E — суммарная энергия взаимодействия с ближайшими соседями (кДж/моль); $\eta = E_{end}/\Sigma_E$ — доля торцевых контактов в энергии Σ_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 Σ_E молекул в кристалле, рассчитанная для первого координационного окружения. Энтальпия сублимации ΔH_{sub} определяется как половина энергии связи молекулы в кристалле [35]. В соответствии с этим теоретический прогноз величины ΔH_{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 $d_{norm}(\mathbf{r})$ 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.

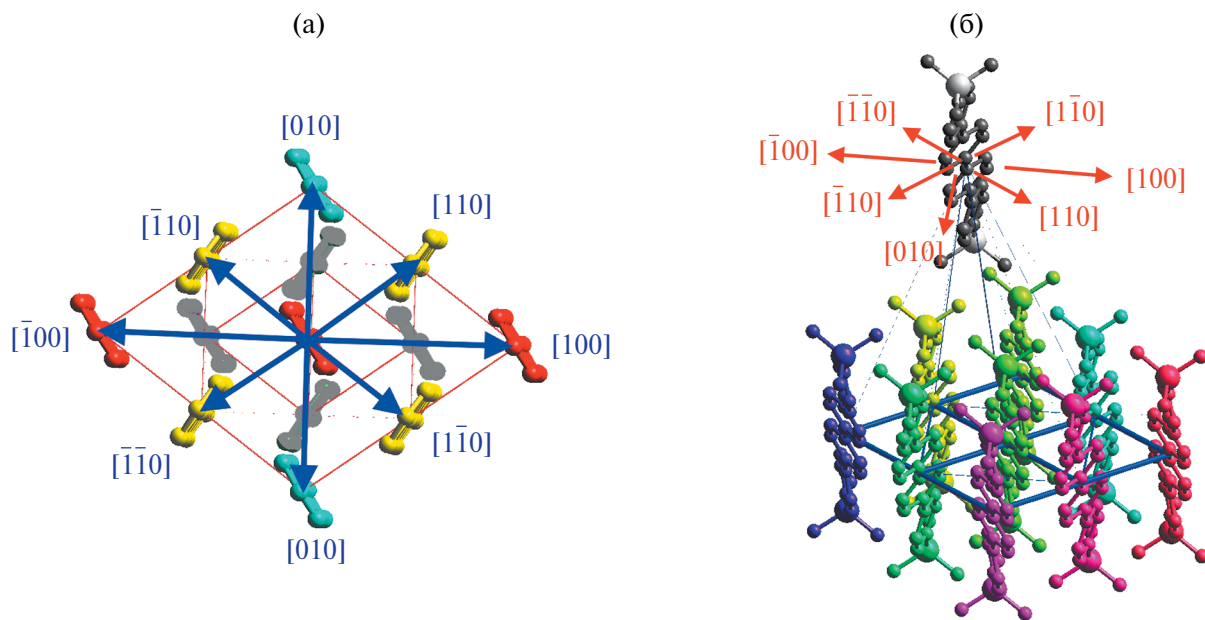


Рис. 8. Схема взаимодействий между ближайшими соседями в кристаллах 4P (а) и TMS-4P-TMS (б) (на рис. а серые и цветные молекулы 4P находятся в разных монослоях).

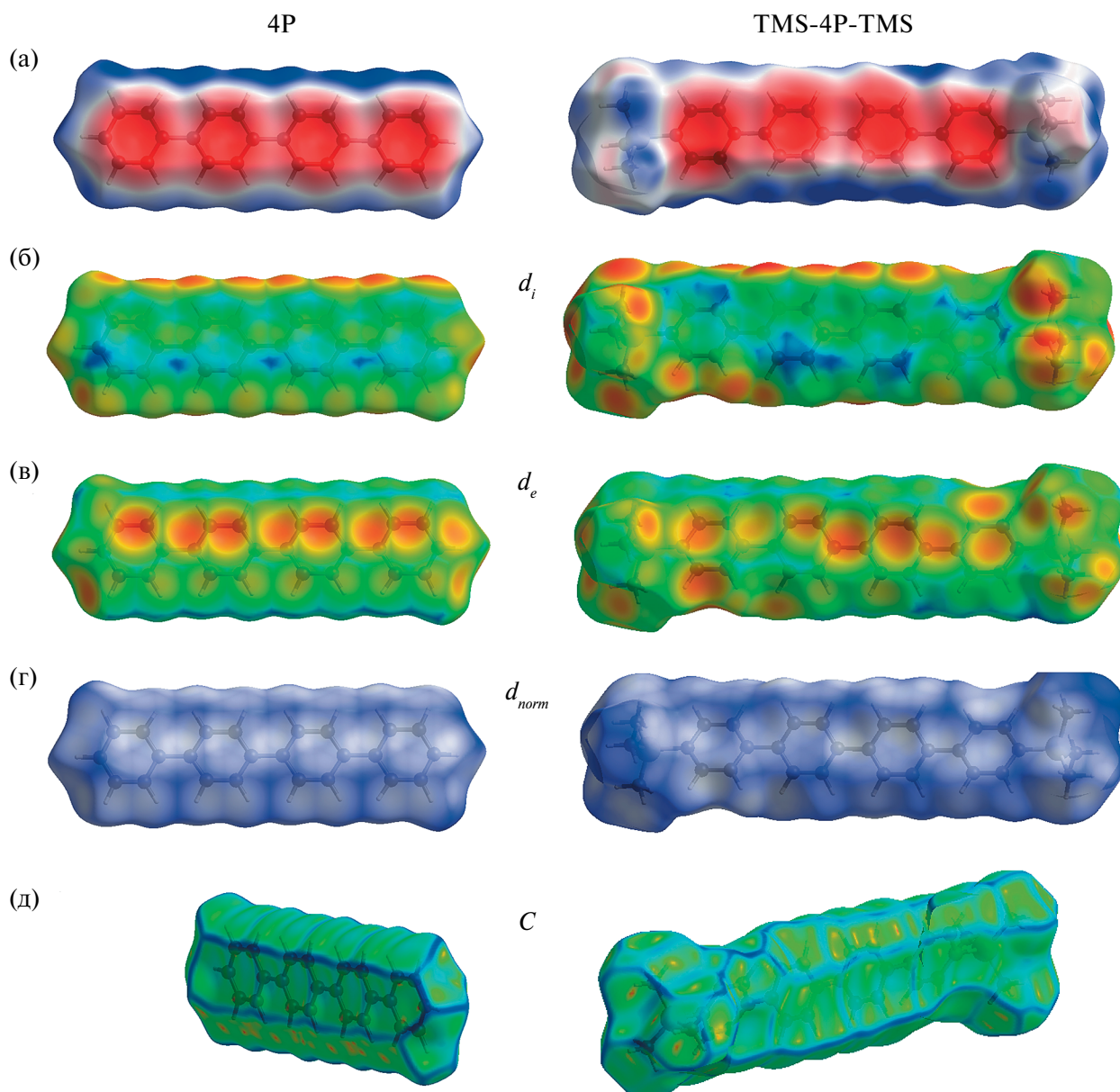


Рис. 9. Поверхности Хиршфельда молекул 4P и TMS-4P-TMS в кристалле с нанесенными значениями: электростатического потенциала в диапазоне ± 0.02 отн. ед. (а); d_i в диапазоне 1.050 (красный)–2.550 Å (синий) (б); d_e в диапазоне 1.000 (красный)–2.550 Å (синий) (в); d_{norm} в диапазоне 0.0 (белый)–1.2 (синий) 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

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

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

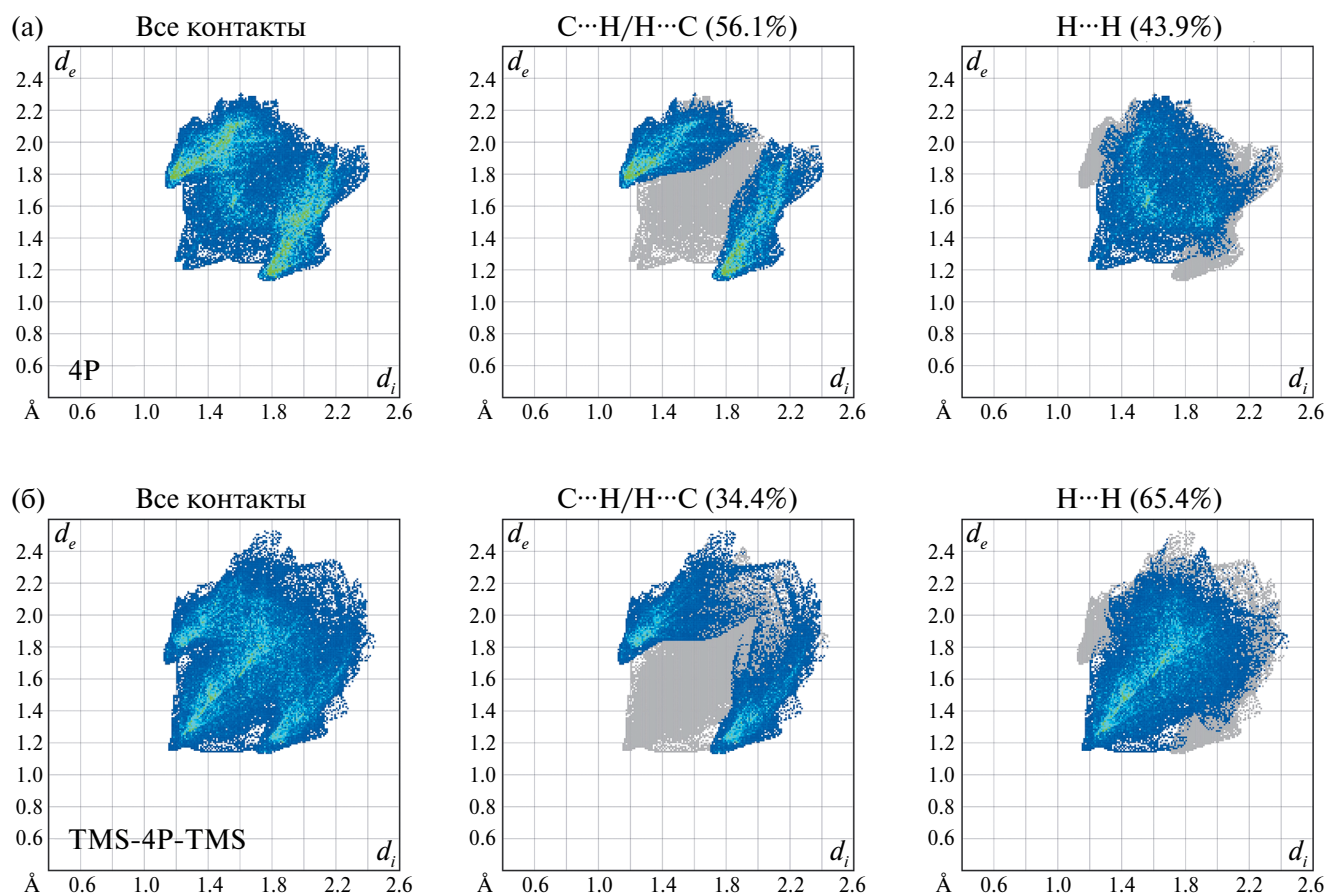


Рис. 10. 2D-графики “отпечатков пальцев”, характеризующие взаимодействия между ближайшими молекулами в кристаллах 4P (а) и TMS-4P-TMS (б). Показаны доли контактов C...H и H...H и их распределение по области “отпечатка пальца”.

TMS-4P-TMS: $C\cdots H$ и $H\cdots H$. 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 $C\cdots H$ -контактов на графиках “отпечатков пальцев” образует так называемые “крылья”. $H\cdots H$ -контакты сосредоточены в центральной области двумерных графиков и частично представлены в “крыльях”.

В кристалле 4P доля $C\cdots H$ -контактов составляет 56.1%, остальные 43.9% приходятся на $H\cdots H$ -взаимодействия (рис. 10а). Как видно из рис. 10а, наиболее интенсивные $C\cdots H$ -взаимодействия лежат в интервале от 2.9 до 3.3 Å. Наиболее интенсивные $H\cdots H$ -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 $C\cdots H$ -контактов снижается до 34.4%, а вклад $H\cdots H$ -взаимодействий увеличивается до 65.4%. Интенсивность $C\cdots H$ -взаимодействий значительно снижена, при этом интенсивность $H\cdots H$ заметно выше в сравнении с кристаллом 4P. Наиболее интенсивные $C\cdots H$ -взаимодействия лежат в интервале от 3.0 до 3.4 Å. Наиболее интенсивные $H\cdots H$ -контакты лежат на диагонали $d_e = d_i$ в интервале от 2.4 до 3.6 Å.

В кристалле 4P основной вклад в $C\cdots H$ -контакты дают $C-H\cdots\pi$ -взаимодействия, схема которых представлена на рис. 11а. Наиболее короткий $C-H\cdots\pi$ -контакт имеет длину 2.87 Å. В $C-H\cdots\pi$ -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 $C-H\cdots\pi$ -взаимодействия между сопряженными ядрами молекул обеспечены лишь тремя фенильными звеньями, а четвертое участвует в $C-H\cdots\pi$ - и $C-H\cdots C-Si$ -контактах с атомами концевой триметилсилильной группы (рис. 11б). Между молекулами TMS-4P-TMS наиболее короткие $C-H\cdots\pi$ -контакты имеют длину 2.86 Å. Таким образом, благодаря сдвигу между ближайшими молекулами TMS-4P-TMS в кристалле длины коротких $C-H\cdots\pi$ -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

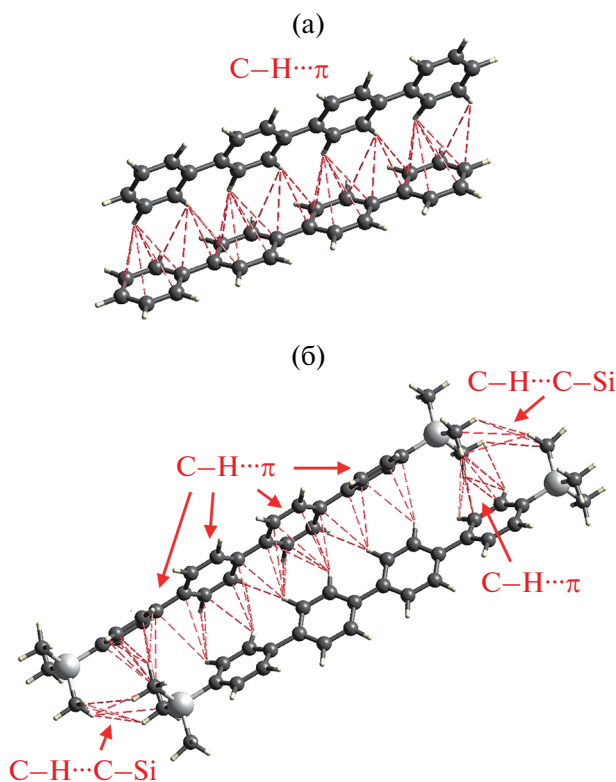


Рис. 11. Кратчайшие контакты $C-H\cdots C$ между молекулами 4P (а) и TMS-4P-TMS (б) в кристаллах, длина которых не выше 3.5 Å.

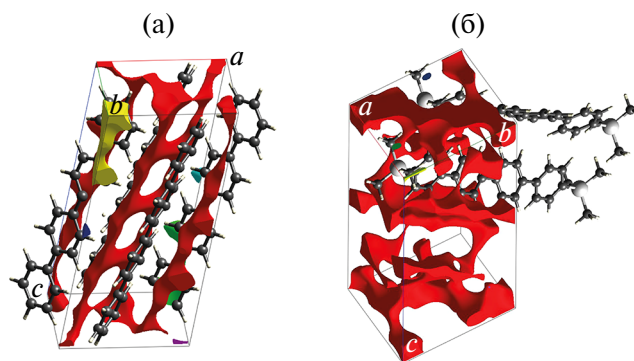


Рис. 12. Визуализация пустот в элементарных ячейках кристаллов 4P (а) и TMS-4P-TMS (б) при 20°C (изоповерхность 0.002 э.Å⁻³).

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		
	$S_0, \text{\AA}^2$	$V_0, \text{\AA}^3$	$\eta, \%$	$S_0, \text{\AA}^2$	$V_0, \text{\AA}^3$	$\eta, \%$
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_0 и V_0 — 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 $\cdots$ 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 $\cdots$ π -контакты (56.1%), то для TMS-4P-TMS имеет место значительное перераспределение в пользу H $\cdots$ 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 fluorescence 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](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00167-5)
6. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Lysnikova 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](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., Meinel 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](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](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. Petríček 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. Lysnikova^{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: lysnikova.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.