

# Параметры решетки и тепловое расширение кристаллов 2-бромбензофенона в области 90–300 К

А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Н.Н. Гальцов, О.С. Пышкин, Л.М. Буравцева

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: prokhvatilov@ilt.kharkov.ua*

**Н.А. Аксенова**

*Украинский государственный университет железнодорожного транспорта  
пл. Фейербаха, 7, г. Харьков, 61050, Украина*

Статья поступила в редакцию 12 января 2016 г., опубликована онлайн 24 февраля 2016 г.

С помощью метода порошковой рентгеновской дифрактометрии определены параметры моноклинной решетки ортобромбензофенона (2-BrBP) в интервале температур 90–300 К. Установлено, что ортобромбензофенон имеет малые коэффициенты линейного теплового расширения (порядка  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) и характеризуется слабой анизотропией. В исследованном температурном интервале фазовых переходов не обнаружено.

Методом порошкової рентгенівської дифрактометрії визначено параметри моноклінної ґратки ортобромбензофенона (2-BrBP) в інтервалі температур 90–300 К. Встановлено, що ортобромбензофенон має малі коефіцієнти лінійного теплового розширення (близько  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) та характеризується слабкою анизотропією. У дослідженому температурному інтервалі фазових переходів не виявлено.

PACS: **61.66.-f** Структура специфических кристаллических тел;  
61.66.Hq Органические соединения.

Ключевые слова: кристаллы ортобромбензофенона, параметры решетки.

## 1. Введение

Бензофенон и его производные представляют большой интерес для фармацевтики, косметологии, медицины, практических задач нелинейной оптики и др. Кроме того, эти вещества являются модельными объектами для исследования физических явлений в органических твердых телах. Стоит отметить, что бензофенон — первый из молекулярных кристаллов, в котором было обнаружено явление полиморфизма. Структура стабильной фазы (см. табл. 1) была определена Вулем и Лобановой [1] в 1967 г.; структура метастабильной фазы установлена заметно позже [2].

Замещение в молекуле бензофенона даже одного водорода на галоген кардинально меняет физические свойства соответствующего кристалла. Одинарное замещение водорода, скажем, бромом дает возможность получить три вещества, свойства которых в их конденсированных фазах сильно различаются. Структура этих трех кристаллов монобромзамещенных бензофенонов известна при комнатных температурах [3–5]. В

табл. 1 сведены структурные данные о незамещенном бензофеноне и трех монобромзамещенных кристаллах. Среди прочих характеристик приведены значения объема  $v_0$ , приходящегося на одну молекулу. Замещение водорода на имеющий заметно больший размер атом брома приводит к разрыхлению решетки (на 5,2% для 4-бромбензофенона). Среди же бромзамещенных кристаллов наиболее рыхлым оказывается 2-бромбензофенон, причем соответствующее разрыхление составляет 5,3% по сравнению с 4-BrBP и более 10% относительно незамещенного кристалла. Указанная особенность кристалла 2-BrBP лежит в основе нескольких ярких особенностей этого кристалла, обнаруженных при исследовании его оптических свойств. В частности, многие свойства кристалла 2-бромбензофенона (молекула представлена на рис. 1) оказались во многих отношениях необычными. Во-первых, спектры фосфоресценции 2-BrBP очень сильно зависят от температуры [6]. Ниже 150 К регистрируемое излучение является полностью мономерным, а при  $T > 200 \text{ K}$  излучение в основном происходит из бимолекулярного

Таблица 1. Параметры решетки незамещенного и четырех монобромзамещенных бензофенонов при температуре 293 К

Позиция брома	Пространственная группа	Параметры решетки	Ссылки
–	Орторомб. $P2_12_12_1$ $Z = 4$ $\rho = 1,216 \text{ г/см}^3$ $v_0 = 248,8 \text{ \AA}^3$	$a = 10,281 \text{ \AA}$ $b = 12,123 \text{ \AA}$ $c = 7,987 \text{ \AA}$	[1,2]
–	Моноклин. $C2/c$ $Z = 8$ $\rho = 1,212 \text{ г/см}^3$ $v_0 = 249,7 \text{ \AA}^3$	$a = 16,232 \text{ \AA}$ $b = 8,163 \text{ \AA}$ $c = 8,163 \text{ \AA}$ $\beta = 112,94^\circ$	[2]
2	Моноклин. $P2_1/a$ $Z = 4$ $\rho = 1,559 \text{ г/см}^3$ $v_0 = 278,1 \text{ \AA}^3$	$a = 7,836 \text{ \AA}$ $b = 16,833 \text{ \AA}$ $c = 8,490 \text{ \AA}$ $\beta = 96,72^\circ$	[3]
3	Орторомб. $Pbca$ $Z = 8$ $\rho = 1,6032 \text{ г/см}^3$ $v_0 = 270,5 \text{ \AA}^3$	$a = 11,7046 \text{ \AA}$ $b = 7,7003 \text{ \AA}$ $c = 24,0055 \text{ \AA}$	[4]
4	Моноклин. $P2_1/c$ $Z = 4$ $\rho = 1,647 \text{ г/см}^3$ $v_0 = 263,4 \text{ \AA}^3$	$a = 12,138 \text{ \AA}$ $b = 14,766 \text{ \AA}$ $c = 6,174 \text{ \AA}$ $\beta = 97,63^\circ$	[5]
4	Триклин. $P\bar{1}$ $Z = 2$ $\rho = 1,646 \text{ г/см}^3$ $v_0 = 263,3 \text{ \AA}^3$	$a = 6,1056 \text{ \AA}$ $b = 7,2931 \text{ \AA}$ $c = 12,0999 \text{ \AA}$ $\alpha = 98,197^\circ$ $\beta = 98,735^\circ$ $\gamma = 91,111^\circ$	[5]

триплетного эксимера [7]. Во-вторых, это вещество легко витрифицируется [8]. И, наконец, в-третьих, было обнаружено [9], что при нагреве стеклообразного 2-BrBP образуется новая фаза, оказавшаяся метастабильной, структура которой пока не определена.

Для объяснения перечисленных выше и других аномалий в фосфоресценции были выполнены расчеты [10] энергий и конформаций молекулы 2-бромбензофенона в трех электронных состояниях  $S_0$ ,  $S_1$  и  $T_1$ . Наиболее существенными оказались следующие две особенности молекулы. Во-первых, энергия  $\epsilon(\varphi)$  молекулы как функция характеристического двугранного угла  $\varphi = C1-C12-C14-C15$  (см. рис. 1) имеет вид широкого пологого минимума [10], в отличие от других бензофенонов, у которых соответствующая зависимость имеет два глубоких минимума. Во-вторых, в возбужденном триплетном состоянии  $T_1$  (из которого и происходит высвечивание) два энергетических минимума разделены относительно невысоким барьером, легко преодолимым уже при температурах около 100 К. Для понимания перечисленных выше эффектов полезным дополнительным источником информации могут

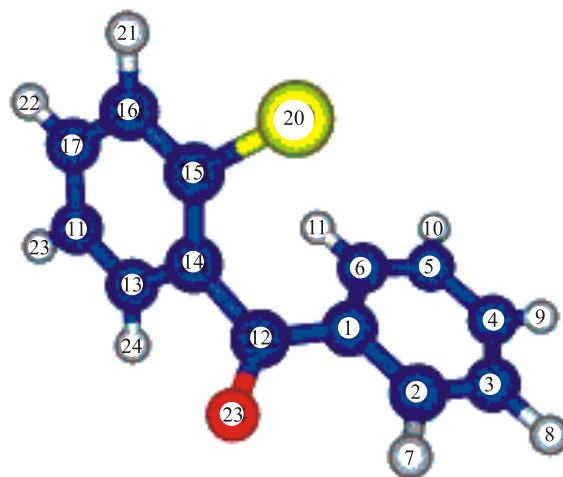


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Форма молекулы 2-бромбензофенона в свободном состоянии.

оказаться данные о значениях параметров решетки в широкой области температур. Это соображение явилось побудительным стимулом для проведения соответствующих структурных исследований.

## 2. Детали эксперимента

Поскольку образцы 2-бромбензофенона проходили высокую очистку, необходимую для люминесцентных исследований, чистота кристаллов, использовавшихся для структурных измерений, была высокой. Исходный материал марки «чистый» был синтезирован на химзаводе г. Шостка. Очистку материала производили методом многократной перекристаллизации из раствора (предварительно очищенный этанол). Обоснование и детали этой процедуры были опубликованы ранее [10]. В итоге чистота кристаллов была не ниже 99,98%.

Структурные исследования проводились при температурах 90–300 К на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, оснащенный гелиевым криостатом. Криостат позволял проводить измерения и стабилизацию температуры образцов в выбранных точках с погрешностью не более чем 0,1 К. Погрешность определения параметров решетки составляла около 0,04%, а определение интенсивности рентгеновских отражений производилось с погрешностью не более 3%. Предварительные рентгеновские исследования выявили в порошке большое количество относительно крупных кристаллитов. Необходимый для рентгеноструктурных исследований более однородный дисперсный порошок был приготовлен измельчением кристаллитов 2-бромбензофенона в агатовой ступке с последующим отжигом при умеренной температуре, не вызывающей рекристаллизацию образцов. Этим порошком заполнялась плоская медная кювета, которая затем размещалась в измерительной ячейке специального рентгеновского криостата [11], обеспечивающего регулировку темпера-

туры в области 4,2–300 К. Съемка дифрактограмм производилась в  $K_{\alpha}$  излучении медного анода ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) с последующей их записью на компьютере.

### 3. Результаты и обсуждение

Структура кристалла 2-бромбензофенона была впервые определена при комнатной температуре методом монокристаллической рентгеновской дифрактометрии Баумером с соавторами [3], которые также провели первые квантово-химические расчеты для основного состояния  $S_0$  молекулы и показали, что поверхность потенциальной энергии молекулы характеризуется необычной (по сравнению с таковой для незамещенного бензофенона) формой, которая может привести к резким аномалиям во всех свойствах этого соединения в конденсированных фазах. Недавно были опубликованы [10] более точные расчеты энергий и конформаций молекулы 2-ВгВР не только для основного состояния, но и для двух возбужденных  $S_1$  и  $T_1$ . Молекулы, которые в соответствии с расчетами в свободном состоянии были сильно асимметричными, в кристалле сохраняют асимметричность с большим различием торсионных углов двух фенильных колец (см. рис. 1).

Полученные ранее структурные данные при комнатной температуре [3] позволили удовлетворительно проиндцировать полученные нами рентгенограммы (часть которых представлена на рис. 2) и определить

параметры моноклинной решетки в относительно широком интервале температур (см. табл. 2). При расчетах структурных параметров использовали наиболее интенсивные рентгеновские отражения, наблюдаемые в угловом интервале дифракции  $2\theta = 1\text{--}60^\circ$  (рис. 2).

С понижением температуры от комнатной до 90 К происходит заметное повышение интенсивности большинства линий и смещение их в область больших углов. Это свидетельствует о «замораживании» как внутримолекулярных, так и межмолекулярных колебательных и поворотных мод, а также о сжатии кристаллической решетки. Анизотропный характер последнего проявляется в расщеплении или слиянии отдельных линий, что в итоге приводит к перераспределению интенсивности отражений (рис. 2). Вполне возможно, что наблюдаемая «игра» интенсивностей в исследованной области температур частично связана и с некоторым изменением конформации молекул, вызванным сжатием решетки 2-бромбензофенона. Однако если это и происходит, то оно не вызывает в кристаллах структурных фазовых превращений, поскольку в экспериментах наблюдается монотонное изменение параметров решетки с температурой (см. табл. 2) и сохранение типа структуры. Это подтверждает вывод об отсутствии фазовых переходов в кристаллах 2-бромбензофенона, сделанный на основании измерений квантового выхода фосфоресценции [12] в интервале от 2 до 280 К.

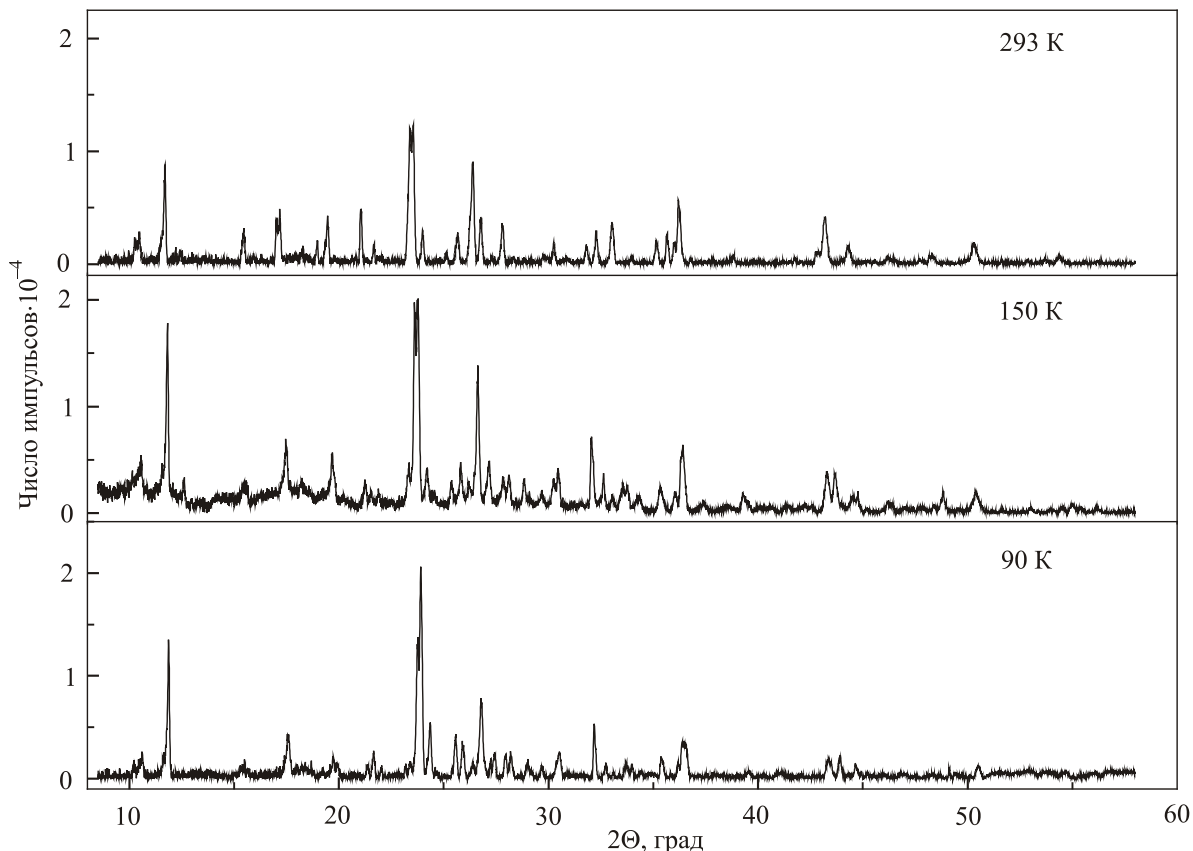


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы 2-бромбензофенона при трех температурах в области углов наиболее сильной дифракции.

Таблица 2. Параметры моноклинной решетки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ), объем ( $V$ ) и плотность ( $\rho$ ) поликристаллического 2-бромбензофенона при температурах проведения экспериментов

$T$ , К	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , град	$V$ , см <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
300	7,856	16,881	8,509	96,69	1121,10	1,549
265	7,838	16,824	8,483	97,02	1110,23	1,563
250	7,832	16,798	8,480	97,34	1104,38	1,571
227	7,822	16,776	8,461	97,52	1100,72	1,575
201	7,814	16,743	8,459	97,89	1096,18	1,583
160	7,802	16,729	8,443	97,87	1091,65	1,589
140	7,795	16,697	8,438	98,26	1088,50	1,594
90	7,778	16,668	8,428	98,54	1081,26	1,605

Для удобства сравнения зависимости для всех четырех структурных параметров 2-бромбензофенона представлены на рис. 3 в единицах, отнесенных к соответствующим значениям при минимальной температуре 90 К, для углового параметра используется отношение синусов. Коэффициенты теплового расширения 2-бромбензофенона, как и структурные параметры, монотонно изменяются с температурой и не содержат характерных для фазовых переходов особенностей (рис. 4).

Для коэффициентов линейного расширения 2-бромбензофенона характерна небольшая величина (для всех линейных параметров около  $5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) и слабая анизотропия. Почти на 2 порядка меньшие значения высокотемпературных коэффициентов расширения 2-бромбензофенона по сравнению с наблюдаемыми в простых молекулярных криокристаллах [13] обусловлены большим молекулярным весом ( $M = 261,034$  у.е.) и значительно большей жесткостью кристаллической решетки. Последнее связано с присутствием в кристаллах, кроме ван-дер-ваальсовых и квадрупольных сил, еще и слабых

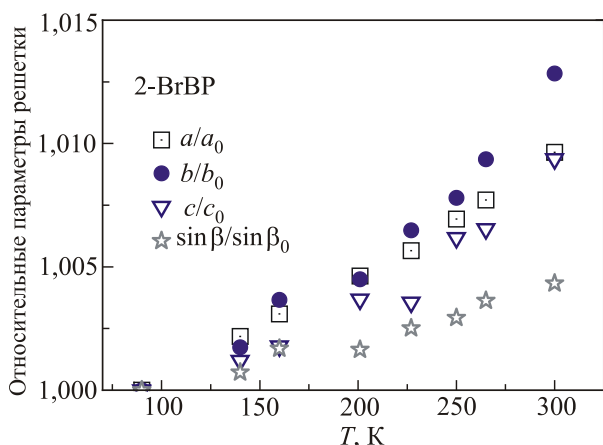


Рис. 3. Зависимость параметров моноклинной решетки кристаллического 2-бромбензофенона от температуры, нормированных на параметры при 90 К. Погрешность определения параметров решетки сравнима с вертикальным размером значков.

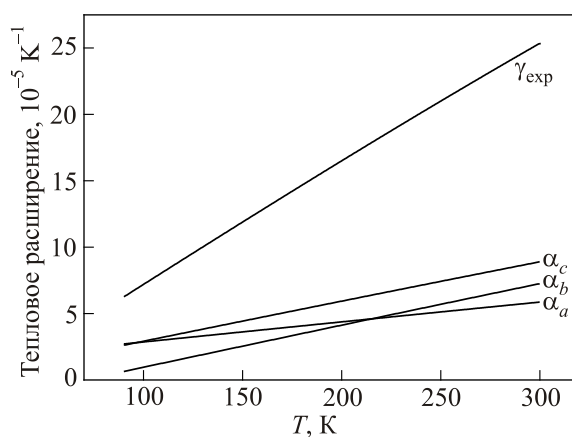


Рис. 4. Температурные зависимости объемного ( $\gamma$ ) и линейных ( $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$  и  $\alpha_c$ ) коэффициентов теплового расширения 2-бромбензофенона.

водородных межмолекулярных связей [3]. Оба указанных выше фактора уменьшают амплитуду и ангармонизм молекулярных колебаний в кристаллах. В этой связи представляет интерес сравнение теплового расширения кристаллитов чистого бензофенона и в других галоидопроизводных бензофенона. По данным работы [14], в которой были исследованы температурные зависимости параметров моноклинной решетки 4,4'-дихлорбензофенона в области 104–295 К, нами проведена оценка коэффициентов теплового расширения высокотемпературной фазы ( $T > 200$  К). По порядку величины они оказались близкими к полученным для 2-бромбензофенона. Однако в триклинном полиморфе 4-бромбензофенона тепловое расширение сильно анизотропно: парциальные коэффициенты линейного теплового расширения вдоль направлений  $a$  и  $c$  такого же порядка, что и в 2-бромбензофеноне, а вдоль оси  $b$  они примерно на порядок больше [5]. Такое различие объясняется тем, что кристаллическая структура этого полиморфа 4-BrBP является стэкинговой по двум направлениям  $a$  и  $c$ , а вдоль оси  $b$  имеется лишь относительно слабое контактное взаимодействие.

#### 4. Выводы

Впервые в широком интервале низких температур 90–300 К проведены рентгеновские исследования структуры, параметров решетки и коэффициентов теплового расширения поликристаллического 2-BrBP. Полученные результаты позволили сделать заключение о сохранении в 2-бромбензофеноне в низкотемпературной области установленной ранее [3] при комнатной температуре моноклинной фазы симметрии  $P2_1/a$ . Обнаружено монотонное изменение с температурой решеточных параметров и коэффициентов теплового расширения, что свидетельствует об отсутствии в 2-бромбензофеноне в исследованной области температур структурных фазовых превращений. Определено, что

коэффициенты теплового расширения 2-бромбензофенона почти на два порядка меньше наблюдаемых в простых молекулярных веществах (кристаллах) [13]. Показано, что в отличие от других галогенопроизводных бензофенона, для 2-BrBp характерна слабая анизотропия теплового расширения.

Авторы выражают искреннюю благодарность Н.А. Клименко за помощь в проведении экспериментов.

1. Е.В. Вуль, Г.М. Лобанова, *Кристаллография* **12**, 411 (1967).
2. Н. Kutzke, Н. Klapper, R.B. Hammond, and K.J. Roberts, *Acta Crystallogr. B* **56**, 486 (2000).
3. V.N. Baumer, R.V. Romashkin, M.A. Strzhemechny, A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, R.I. Zubatyuk, and L.M. Buravtseva, *Acta Crystallogr. E* **61**, o1170 (2005).
4. V.N. Baumer, M.A. Strzhemechny, D.I. Zloba, R.I. Zubatyuk, and R.V. Romashkin, *J. Mol. Struct.* **1021**, 152 (2012).
5. M.A. Strzhemechny, V.N. Baumer, A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, R.V. Romashkin, and L.M. Buravtseva, *Acta Crystallogr. B* **63**, 296 (2007).
6. A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, V.V. Eremenko, M.A. Strzhemechny, L.M. Buravtseva, and R.V. Romashkin, *ФНТ* **32**, 1355 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1028 (2006)].
7. M.A. Strzhemechny, A.A. Avdeenko, V.V. Eremenko, O.S. Pyshkin, and L.M. Buravtseva, *Chem. Phys. Lett.* **431**, 300 (2006).
8. О.С. Пышкин, Л.М. Буравцева, В.Н. Баумер, Р.В. Ромашкин, М.А. Стржемечный, Д.И. Злоба, *ФНТ* **35**, 739 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 580 (2009)].
9. J. Baran, N.A. Davydova, and M. Drozd, *Chem. Phys. Lett.* **621**, 18 (2015).
10. M.A. Strzhemechny, S.G. Stepanian, D.I. Zloba, L.M. Buravtseva, O.S. Pyshkin, Yu.P. Piryatinski, V.I. Melnik, G.V. Klishevich, and L. Adamowicz, *Chem. Phys.* **463**, 58 (2015).
11. А.И. Прохвятилов, И.Н. Крупский, А.С. Барыльник, Л.Д. Янцевич, *ПТЭ* **3**, 261 (1980).
12. Л.М. Буравцева, *Фосфоресценция ортобромбензофенона*, дисс. канд. физ.-мат. наук, Харьков (2010).
13. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrilko, and A.P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Begell House, NY and Wallingford, U.K. (1998).
14. V.V. Mitkevich, V.G. Lirtsman, M.A. Strzhemechny, A.A. Avdeenko, and V.V. Eremenko, *Acta Crystallogr. B* **55**, 799 (1999).

### Lattice parameters and thermal expansion of 2-bromobenzophenone crystals over the range 90–300 K

A.I. Prokhvatilov, M.A. Strzhemechny, N.N. Galtsov, O.S. Pyshkin, L.M. Buravtseva, and N.A. Aksenova

Using powder x-ray diffractometry, the lattice parameters and the thermal expansivities of orthobromobenzophenone crystals have been determined over the temperature range from 90 to 300 K. It has been established that orthobromobenzophenone has low linear expansion coefficients (of order  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) and a weak anisotropy. Within the above temperature range, no phase transition has been observed.

PACS: **61.66.-f** Structure of specific crystalline solids; **61.66.Hq** Organic compounds.

Keywords: orthobromobenzophenone crystals, lattice parameters.