

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТРЕХ СТРУКТУРНЫХ ФОРМ ОРГАНИЧЕСКОГО ЛЮМИНОФОРА
2-((2-БЕНЗО[*d*]ТИАЗОЛ-2-ИЛ)ФЕНИЛ)КАРБОМАИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ© 2022 г. Л. Г. Кузьмина^{1,*}, С. И. Беззубов¹, С. В. Кулагин², Б. М. Болотин^{2,3,**}¹ Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия² ООО Фирма “ОЛБО”, Москва, Россия³ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” – ИРЕА, Москва, Россия

*E-mail: kuzmina@igic.ras.ru

**E-mail: bolotin70@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.08.2021 г.

После доработки 28.09.2021 г.

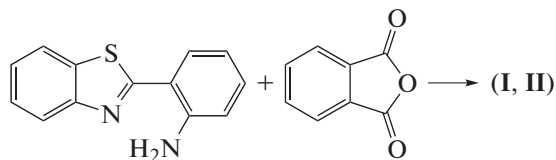
Принята к публикации 28.09.2021 г.

По результатам исследований методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов, дифференциально-сканирующей калориметрии и люминесцентной спектроскопии установлено, что причиной цветовых различий флуоресценции люминофора 2-((2-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)фенил)карбамоил)бензойной кислоты (**I**) является его существование в трех структурных формах, две из которых представляют разные кристаллические модификации, а одна – аморфную. При облучении соединения УФ-светом появляется зеленое, желтое и оранжевое свечение. Переход от формы с зеленым свечением к форме с желтым свечением, равно как и от формы с желтым к форме с оранжевым свечением, не является фазовым переходом типа кристалл–кристалл, а реализуется как переход типа твердое вещество1–расплав–кристалл2. В кристаллических структурах наблюдается ослабление внутримолекулярной водородной связи под влиянием межмолекулярной водородной связи. Оно тем сильнее, чем прочнее образовавшаяся связь. Ослабление внутримолекулярной водородной связи коррелирует со степенью смещения люминофорной полосы в длинноволновую область.

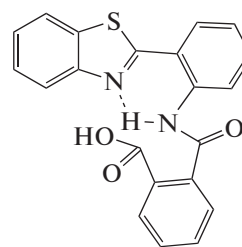
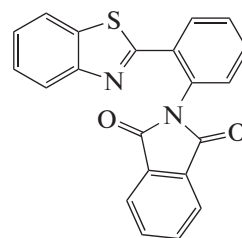
DOI: 10.31857/S0023476122030134

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением исследования структуры и свойств соединений, проявляющих флуоресценцию с аномально большим сдвигом Стокса [1]. Ранее установлено, что возникновение внутримолекулярной водородной связи N–H…N в стерически напряженных ортоарилзамещенных бензоксазинонах, хиназолинонах или бензтиазолах может приводить к получению соответствующего флуоресцентного соединения [2]. В частности, таким соединением может быть 2-((2-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)фенил)карбамоил)бензойная кислота (**I**). Для его получения проведена реакция взаимодействия 2-(2-аминофенил)бензтиазола с фталевым ангидридом:



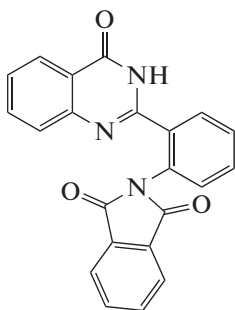
В результате этой реакции можно ожидать образования двух соединений (**I** и **II**):

2-((2-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)фенил)карбамоил)бензойная кислота (**I**)(2-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)фенил)изоиндолин-1,3-дион (**II**)

Соединение **I** может обладать внутримолекулярной водородной связью с участием экзо- и эндо-

циклических атомов азота, что должно приводить к возникновению флуоресценции с аномально большим сдвигом Стокса. У соединения **II** такой водородной связи быть не может, и ожидать в этом случае подобной флуоресценции нельзя. Аналогичным образом в *o*-аминоарилзамещенных бензоксазинонах и хиназолинонах может образовываться соответствующий фталимид (**II_{бенз}** и **II_{хин}**). Действительно, проведя упомянутый выше синтез в ледяной уксусной кислоте, получили бесцветное соединение с интенсивной флуоресценцией. Это свойство, а также элементный анализ свидетельствуют о том, что получившееся соединение является соединением **I**.

При облучении УФ-светом соединение **I** флуоресцирует, давая свечение трех разных цветов — оранжевое, желтое и зеленое. Объяснением эффекта цветовых различий флуоресценции может быть существование соединения **I** в трех разных структурных формах. Возможно, они представляют разные кристаллические модификации **I**. Также можно предположить образование сольватированных кристаллических форм, включающих в себя малые молекулы растворителя в качестве дополнительного строительного блока кристаллической структуры. Эти молекулы могут встраиваться в систему водородных связей, создавая новые варианты супрамолекулярной архитектуры. Для выяснения истинной причины рассматриваемого явления проведено комплексное изучение полученного соединения разными методами, включая рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов, дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) и люминесцентно-спектроскопическое исследование выделенных форм соединения **I**. Для сравнительного анализа геометрии проведено рентгеноструктурное исследование соответствующего фталимидного производного **II** для хиназолинонового аналога



2-(2-(4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)фенил)изоиндолин-1,3-дион

(**II_{хин}**), который в отличие от **II** и **II_{бенз}** удалось получить в виде качественных монокристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Бесцветное соединение **I** получено при взаимодействии 2-(2-аминофенил)бензотиазола с фталевым ангидридом в ледяной уксусной кислоте при 50°C в присутствии сульфаминовой кислоты. Элементный анализ выполнен на приборе CHNS Eurovector EuroEA 3000. Найдено: С 67.22, 67.49; Н 3.71, 3.75; N 7.46, 7.51; S 9.02, 8.79 мас. %. Химическая формула C₂₁H₁₄N₂O₃S. Вычислено: С 67.37, Н 3.77, N 7.48, S 8.56 мас. %.

Бесцветное соединение **II_{хин}** получено длительным кипячением с обратным холодильником соответствующего **I_{хин}** в ледяной уксусной кислоте.

ДСК-исследование проводили на сканирующем калориметре DSC-60 Plus (Shimadzu, Japan) в токе аргона при скорости нагрева 5°C/мин.

Микроскопия. Визуально монокристалл наблюдали, используя оптическую систему ДСК (Linkam DSC600), оснащенную микроскопом Olympus BX43, при его нагревании до 200°C со скоростью 5°C/мин.

Люминесцентный анализ. Спектры испускания твердых образцов регистрировали при температуре 5°C на люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS55.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристалл каждого из соединений **I_о** и **I_ж**, а также **II_{хин}**, пригодный для РСА, помещали на дифрактометр CCD D8 Venture (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование) и выдерживали под потоком охлажденного азота. Первичную обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы SAINT [3].

Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении смещений всех атомов, кроме водорода. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически. Их уточнение проводили по модели наездника. Кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Все расчеты выполнены по программе OLEX-2 [4, 5].

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк структурных данных, CCDC: 2098844 (**I_о**), 2098855 (**I_ж**), 2098856 (**II_{хин}**). Рентгенодифракционные исследования проведены в ЦКП ИОНХ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллизация **I** из разных растворителей во всех случаях приводит к получению смеси мелких (средний размер ~0.1 мм) пластинчатых кристаллов, бесформенных кристаллических сrostков (средний размер ~0.3 мм) и рентгеноаморфного порошка. Все компоненты смеси флуоресцируют

Таблица 1. Кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структур I_o и $I_{ж}$

Формула, соединение	$C_{21}H_{14}N_2O_3S, I_o$	$C_{21}H_{14}N_2O_3S, I_{ж}$
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/n, 4$	Ромбическая, $Pna2_1, 8$
$a, b, c, \text{Å}$	11.936(2), 7.0878(13), 20.017(4)	14.1665(6), 6.2036(3), 38.9018(18)
β , град	91.359(6)	90.00
$V, \text{Å}^3$	1693.0(5)	3418.8(3)
D_x , г/см ³	1.469	1.443
Излучение; $\lambda, \text{Å}$		MoK α ; 0.71073
μ , см ⁻¹	0.217	0.215
T , К		150
Размер образца, мм	0.16 × 0.12 × 0.08	0.10 × 0.04 × 0.02
Дифрактометр		Bruker Venture D8
Учет поглощения; T_{\min}, T_{\max}	SADABS; 0.811, 0.971	SADABS; 0.824, 0.970
$2\theta_{\max}$, град	53.34	54.34
Пределы h, k, l	$-14 \leq h \leq 15, -8 \leq k \leq 8, -25 \leq l \leq 25$	$-18 \leq h \leq 18, -7 \leq k \leq 7, -49 \leq l \leq 49$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	19708/3546, 0.0492/2947	40236/3832, 0.0547/3610
Метод уточнения		МНК по F^2
Число параметров	248	489
R_1/wR_2 по N_1	0.0571/0.1023	0.1003/0.1855
R_1/wR_2 по N_2	0.0454/0.0969	0.0742/0.1720
S	1.054	1.154
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э.Å}^{-3}$	-0.29/0.26	-0.33/0.83
Параметр Флэка	—	0.12(14)
Программы		SAINT [3], Olex-2 [4, 5]

при УФ-облучении, давая разное свечение — оранжевое (581 нм), желтое (568 нм) и зеленое (540 нм) (формы I_o , $I_{ж}$ и I_3 соответственно). Части вещества, дающие оранжевое и желтое свечение, представлены кристаллическими формами. Часть вещества, дающая зеленое свечение, находится в рентгеноаморфном состоянии (не гаснет в поляризованном свете микроскопа и не дает рентгеновской дифракционной картины). Многочисленные попытки вырастить кристаллы “зеленой” формы соединения методом диффузной кристаллизации при использовании большого набора растворителей оказались безрезультатными. Во всех случаях получались смеси кристаллов только “желтой” и “оранжевой” форм и аморфной “зеленой” формы. Логично предположить, что кристаллов, дающих зеленое свечение, не существует; зеленое свечение характерно исключительно для аморфной формы соединения.

Поскольку люминесценция — это свойство молекул, а не вещества как совокупности взаимодействующих между собой молекул, зеленое свечение обусловлено особенностями строения самих молекул, поскольку в аморфном состоянии не создается надмолекулярной структуры, спо-

собной воздействовать на электронные эффекты, определяющие спектральные характеристики соединения. Поэтому зеленая полоса в спектре люминесценции I является тем репером, в сравнении с которым можно судить о степени воздействия молекулярного окружения на электронные эффекты в молекуле. Более существенный сдвиг этой полосы люминесценции в оранжевой форме I_o по сравнению с ее положением в желтой форме $I_{ж}$ должен свидетельствовать о более значительном ослаблении в ней внутримолекулярной водородной связи, ответственной за возникновение флуоресценции, которое обусловлено межмолекулярными водородными связями в кристалле.

Формы вещества I_o , $I_{ж}$ и I_3 присутствуют в разных соотношениях во всех образцах, кристаллизованных в разных растворителях. Каждый из образцов, содержащий кристаллизат с небольшим количеством растворителя, после хранения в холодильнике (при 6°C) и при комнатной температуре (22°C) дает как разное соотношение указанных форм, так и их разное распределение по объему сосуда. Это свидетельствует о том, что в растворе осуществляется динамическое равновесие форм, поло-

Таблица 2. Кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $\Pi_{\text{хин}}$

Формула, соединение	$C_{24}H_{17}N_3O_5$, $\Pi_{\text{хин}}$
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P\bar{1}$, 2
$a, b, c, \text{Å}$	7.4667(10), 10.1602(12), 13.8284(17)
α, β, γ , град	75.043(4), 80,996(4), 85.821(4)
$V, \text{Å}^3$	1000.5(2)
D_x , г/см ³	1.419
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK_{α} ; 0.71073
μ , см ⁻¹	0.102
T , К	100
Размер образца, мм	0.28 × 0.22 × 0.18
Дифрактометр	Bruker Venture D8
Учет поглощения;	SADABS; 0.801, 0.971
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	
$2\theta_{\text{max}}$, град	56.62
Пределы h, k, l	$-9 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 13,$ $-18 \leq l \leq 18$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	12669/4951, 0.0363/4160
Метод уточнения	МНК по F^2
Число параметров	291
R_1/wR_2 по N_1	0.0504/0.1129
R_1/wR_2 по N_2	0.0416/0.1076
S	1.046
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э Å}^{-3}$	-0.32/0.35
Программы	SAINT [3], Olex-2 [4, 5]

жение которого зависит от внешних условий (температуры и природы растворителя).

Визуальное наблюдение под микроскопом процесса нагрева монокристалла формы $I_{\text{ж}}$ на нагревательном столике при УФ-освещении показывает, что ниже температуры 173°C с кристаллом ничего не происходит. При температуре выше 173°C кристалл начинает менять цветовой тон флуоресценции, превращаясь из кристалла желтого свечения в кристалл оранжевого свечения (рис. 1).

Этот процесс мог бы быть похож на фазовый переход кристалл–кристалл, если бы не следующее наблюдение. Изменение цвета свечения происходит в изолированных, но быстро разрастающихся областях кристалла, в которых наблюдается локальное плавление. Почти одновременно с плавлением формы $I_{\text{ж}}$ в этих областях происходит кристаллизация формы I_0 , которая более тугоплавкая, чем форма $I_{\text{ж}}$. Таким образом, переход

от формы $I_{\text{ж}}$ к форме I_0 не является фазовым переходом типа кристалл–кристалл, а осуществляется как переход кристалл($I_{\text{ж}}$)–расплав–кристалл(I_0). Кристаллизация оранжевой формы из расплава желтой формы происходит стремительно и в изолированных областях, так что внешняя форма исходного кристаллического образца не успевает измениться. Представляло интерес исследовать термическое поведение всех трех форм соединения.

На рис. 2 показана кривая ДСК формы I_0 . На ней наблюдается один пик, отвечающий плавлению формы I_0 при температуре 183.35°C. Небольшое дальнейшее повышение температуры (на ~1–2°) сопровождается разложением вещества; оно утрачивает способность люминесцировать, превращаясь в соединение Π с отщеплением воды.

Более сложный вид имеет ДСК-кривая формы I_3 (рис. 3). На ней выделяются два пика при температуре 163.22 и 173.53°C. Первый пик соответствует плавлению зеленой формы, затем из полученного расплава кристаллизуется новая форма, которая плавится при более высокой температуре 173.53°C. Эта температура соответствует описанному выше, наблюдавшемуся плавлению монокристалла желтой формы (рис. 1). Поэтому можно предположить, что из расплава зеленой формы кристаллизуется желтая форма с последующим ее плавлением. Таким образом, данная термограмма отвечает фазовым переходам твердое вещество(I_3)–расплав–кристалл($I_{\text{ж}}$).

Основная масса желтой формы присутствует в образцах в виде мелкокристаллической пыли, покрывающей кристаллы оранжевой формы. Удалось отыскать лишь несколько очень мелких кристаллов $I_{\text{ж}}$, что позволило провести РСА и визуально изучить монокристалл на нагревательном столике под микроскопом, но такого количества недостаточно для проведения ДСК-исследования.

Рентгеноструктурный анализ. Строение молекул и нумерация атомов в молекулах оранжевой и желтой форм показаны на рис. 4 и 5. В независимой части кристаллической ячейки $I_{\text{ж}}$ присутствуют две кристаллографически независимые молекулы. Нумерация соответствующих атомов во всех молекулах одинакова; во второй независимой молекуле в кристаллах $I_{\text{ж}}$ к номеру добавлен суффикс А.

Кристаллы обеих модификаций построены только из молекул I и не включают в себя дополнительный строительный блок в виде сольватной молекулы растворителя. Молекулы имеют неплоское строение, но степень их непланарности различна, причем не только в разных кристаллах, но и в кристаллографически независимых молекулах кристалла $I_{\text{ж}}$. Кембриджская база структур-

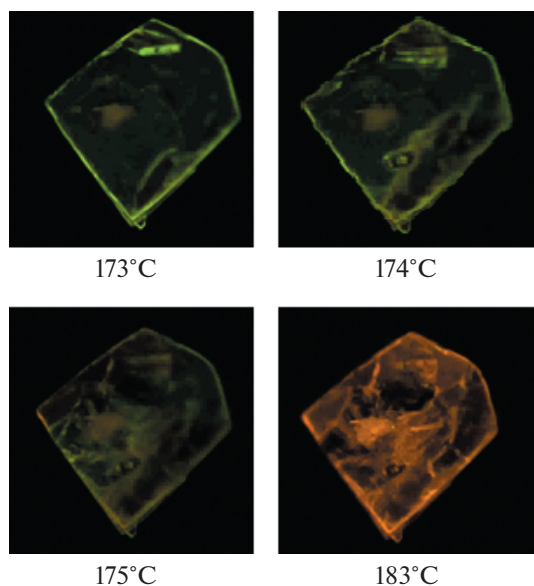


Рис. 1. Изменение свечения монокристалла размером ~0.15 мм при повышении температуры в ходе его УФ-облучения.

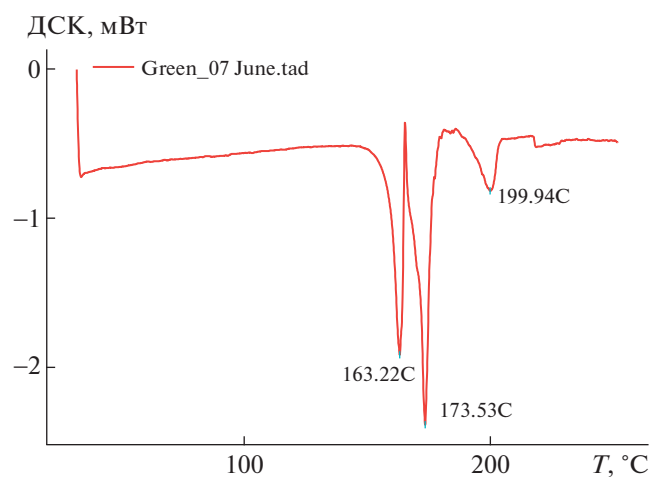
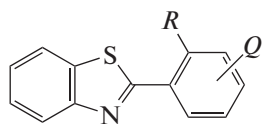


Рис. 3. Кривая ДСК формы I₃.

ных данных [6] содержит 603 входа для арилзамещенных бензотиазолов, не являющихся составной частью координационного соединения (*R* – орто-заместитель, *Q* – любой заместитель в мета- и пара-положениях):



Во всех случаях, когда арильная группа не содержит орто-заместителей (*R* = H), она располагает-

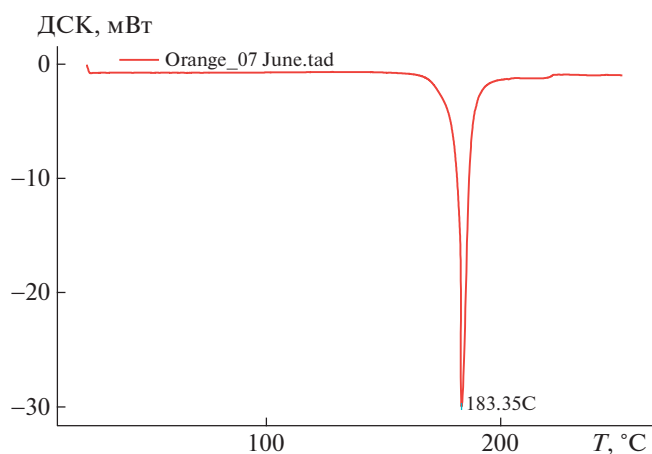


Рис. 2. Кривая ДСК формы I₀.

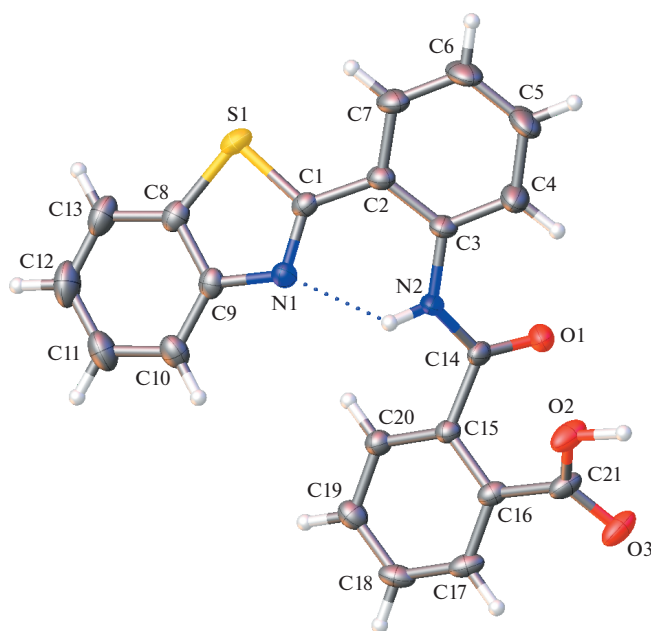


Рис. 4. Строение молекулы в кристаллах I₀, эллипсоиды среднеквадратичных отклонений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

ся в той же плоскости, что и бензотиазольный фрагмент. Если в арильной группе имеется один орто-заместитель – функциональная группа *R* = OH, NH, то этот заместитель сближен с атомом азота тиазольного цикла и образует с ним водородную связь N \cdots H–O [7–14] или N \cdots H–N [15–18]. Во всех цитированных структурах арилзамещенный бензотиазол плоский. Однако в Кембриджской базе структурных данных представлены случаи, когда арильный и бензотиазольный фрагменты почти перпендикулярны. Во всех таких случаях

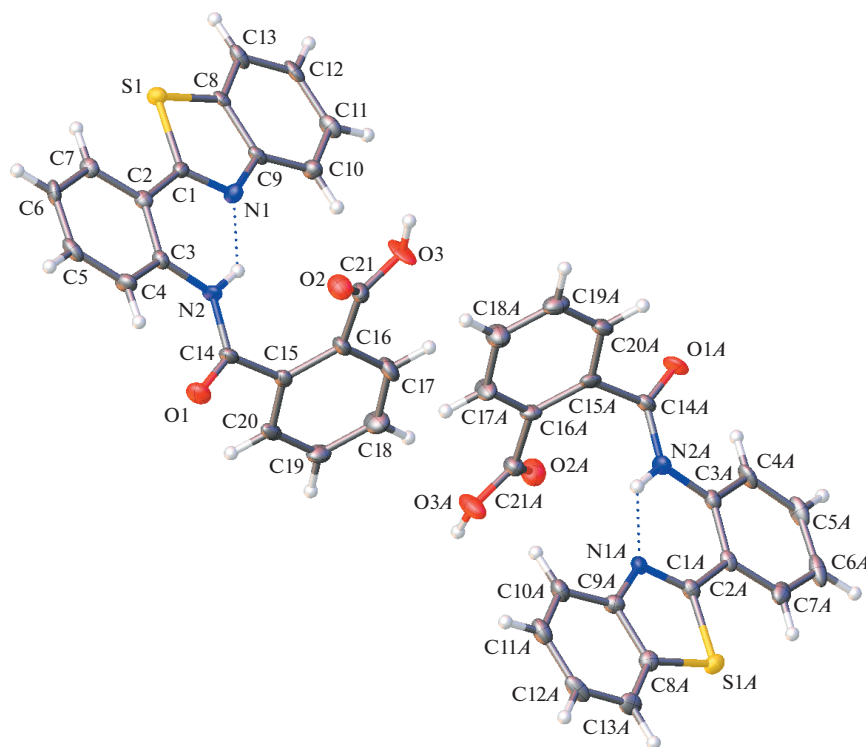


Рис. 5. Строение двух кристаллографически независимых молекул в кристаллах $I_{ж}$, эллипсоиды среднеквадратичных отклонений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

в одном *орто*-положении арила или в обоих оказывается объемистый заместитель [19, 20].

Отметим, что из двух возможностей минимизировать стерические взаимодействия в рассматриваемых молекулах — за счет разворота объемистого *орто*-заместителя из плоскости арила или за счет поворота самого арильного фрагмента из плоскости бензотиазола — всегда реализуется первая. Это свидетельствует о сильной тенденции к сопряжению между арильным и бензотиазольным фрагментами.

В молекулах обоих изученных кристаллов I_0 и $I_{ж}$ арильный заместитель немного повернут относительно плоскости бензотиазола. В $I_{ж}$ двугранный угол между плоскостями бензотиазола и бензольного кольца C2...C7 в независимых молекулах мал и составляет $3.7(2)^\circ$ и $2.8(2)^\circ$. В кристаллах I_0 этот угол больше — $10.71(9)^\circ$. При такой геометрии в молекулах обоих кристаллических форм возникает внутримолекулярная водородная связь N2—H...N1. В кристаллической форме I_0 межатомные расстояния N...N1 и H...N1 составляют $2.682(2)$ и 2.10 Å. В двух независимых молекулах формы $I_{ж}$ эти расстояния равны $2.667(7)/2.655(7)$ и $1.94/1.93$ Å. Они свидетельствуют о том, что в кристаллах $I_{ж}$ внутримолекулярная водородная связь прочнее, чем в кристаллах I_0 . Найденное различие является следствием не только разной

степени копланарности бензотиазольного и арильного остатков, но главным образом разного поворота амидной группы из плоскости арильной группы вокруг связи C3—N(2). Действительно, в независимых молекулах $I_{ж}$ соответствующие двугранные углы составляют $14.6(2)^\circ$ и $16.0(2)^\circ$, тогда как в I_0 величина достигает $31.82(9)^\circ$.

Вывод о том, что внутримолекулярная водородная связь N—H...N в кристаллах $I_{ж}$ прочнее, чем в кристаллах I_0 , вполне коррелирует с меньшим смещением в них полосы люминесценции в длинноволновую область относительно ее реперного значения в I_3 . Это может быть только следствием влияния электронных эффектов, создаваемых слабыми направленными взаимодействиями, и главным образом межмолекулярными водородными связями, структура которых в I_0 и $I_{ж}$ существенно различна.

Рассмотрим кристаллическую упаковку соединений. В кристаллах формы I_0 молекулы образуют типичную для карбоновых кислот систему водородных связей, а именно centrosymmetric димер, сформированный за счет пары водородных связей O—H...O (рис. 6). Димер такого типа наиболее распространен и стабилен в кристаллах арилкарбоновых кислот, поскольку в нем достигается самая оптимальная геометрия взаимодействующих фрагментов. Параметры этой па-

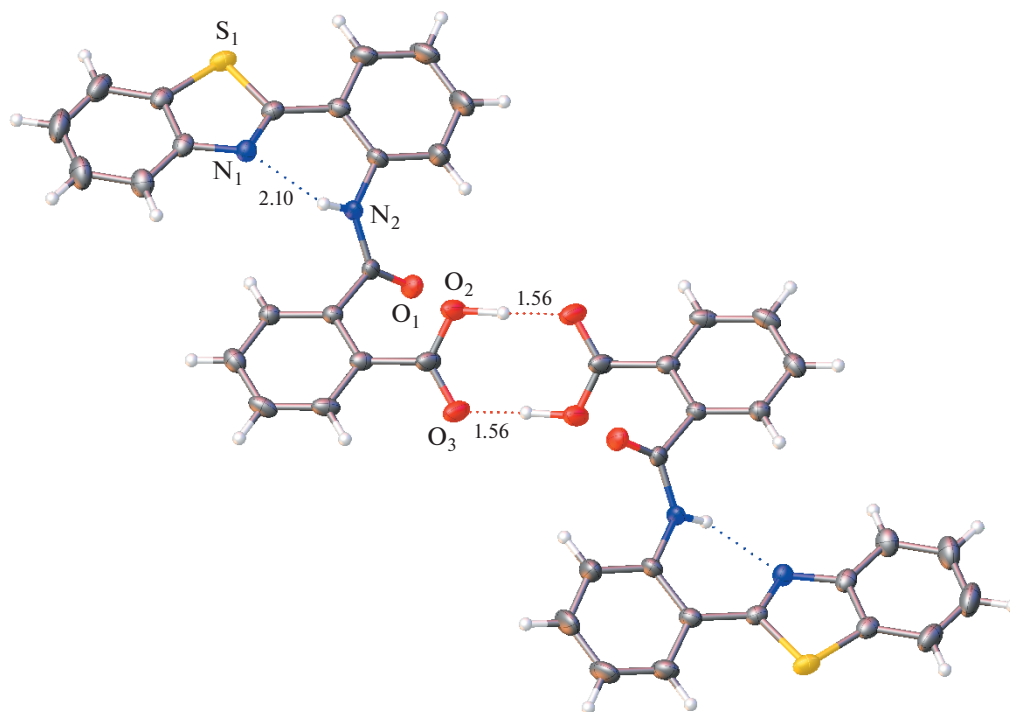
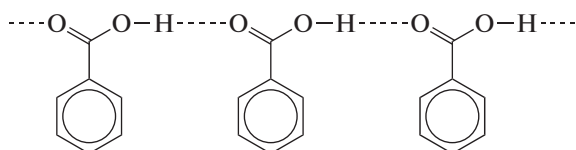


Рис. 6. Межмолекулярные водородные связи в структуре I_0 .

ры водородных связей (расстояния $O...O$ 2.668(2) и $H...O$ 1.56 Å) отвечают довольно прочному взаимодействию. Амидная группа находится в *орто*-положении к карбоксильной группе, вовлеченной в пару водородных связей, и значительно влияет как акцептор электронов на амидный атом азота. По-видимому, следствием этого является меньшая вовлеченность атома водорода при атоме N_2 во внутримолекулярную водородную связь.

В кристаллах $I_{ж}$ реализуется совершенно иной тип водородного связывания. Можно было бы предположить, что в данной кристаллической упаковке возникает менее распространенный тип водородного связывания, а именно цепочечная структура:



Однако в действительности в данной структуре обнаружен иной, не типичный для карбоновых кислот способ водородного связывания: образуются бесконечные цепи молекул, объединенных водородными связями, но совершенно другого вида. Фрагмент OH карбоксильной группы образует водородную связь не с карбонильным фрагментом карбоксильной группы соседней молекулы, а с кето-группой амидного фрагмента. Каж-

дая кристаллографически независимая молекула формирует свою цепь (рис. 7). Длины водородных связей в цепочках $O_3-H...O_2$ кристалла $I_{ж}$ ($H...O$ 1.85 и 1.83 Å) значительно больше, чем межмолекулярных водородных связей в структуре I_0 ($H...O$ 1.56 Å) и, по-видимому, они меньше влияют на внутримолекулярную водородную связь $N-H...N$.

Таким образом, сдвиг полосы люминесценции в длинноволновую область обусловлен ослаблением внутримолекулярной водородной связи в результате воздействия межмолекулярных водородных связей на распределение электронов в молекулах. Этот сдвиг более значителен в кристаллах I_0 , где возникает centrosymmetric пара прочных водородных связей.

В исследованных соединениях I структура молекул уплощенная главным образом вследствие замыкания внутримолекулярной водородной связи. И это оказывается существенным для передачи влияния на распределение электронов в молекуле в целом, поскольку оно должно осуществляться по механизму сопряжения. Как только пропадут условия для стягивающего действия внутримолекулярной водородной связи, очертания молекул будут определяться исключительно стерическими эффектами, и молекулы должны будут утратить свою планарность. Этот факт отмечался выше для структур с объемистыми *орто*-заместителями арильной группы [19,

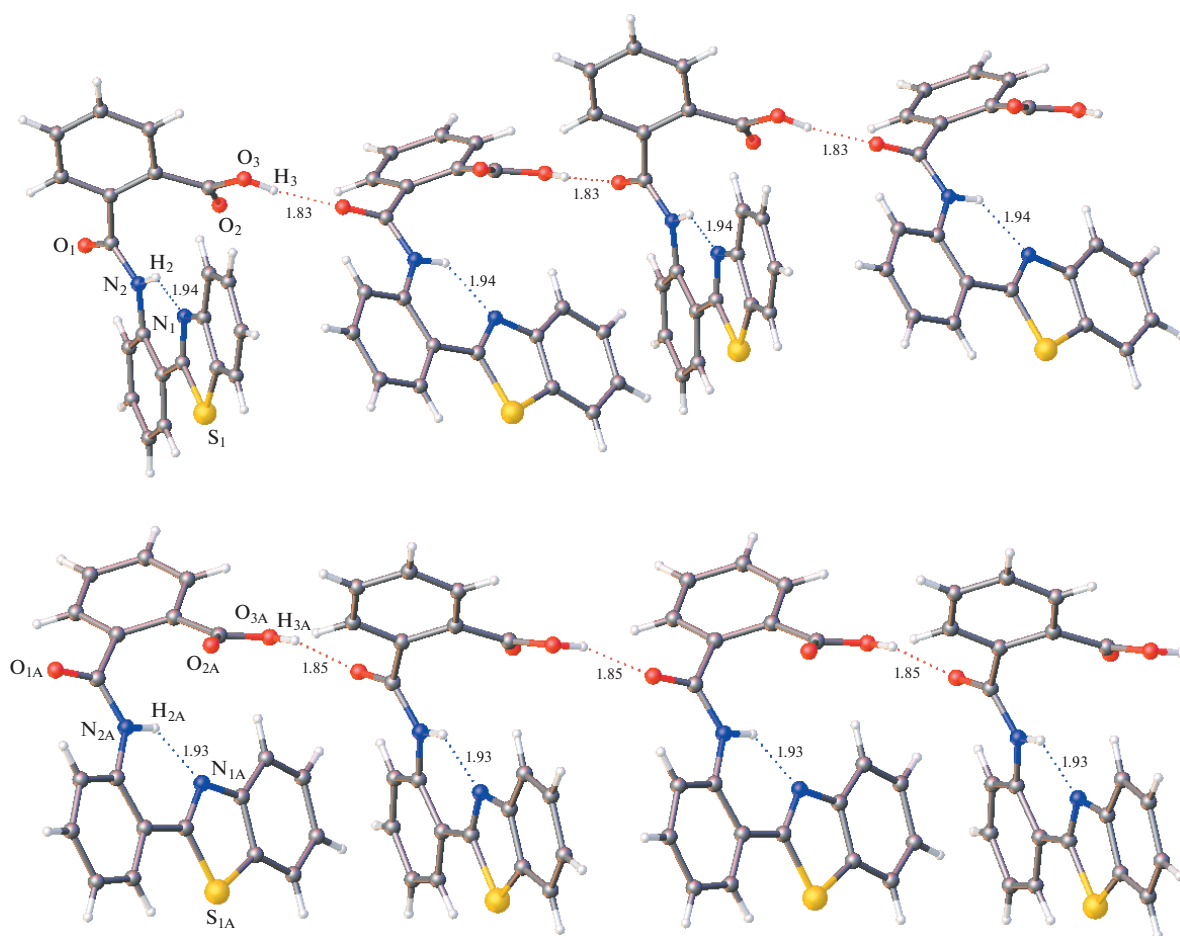


Рис. 7. Бесконечные цепочки молекул, объединенные водородными связями; расстояния приведены в Å.

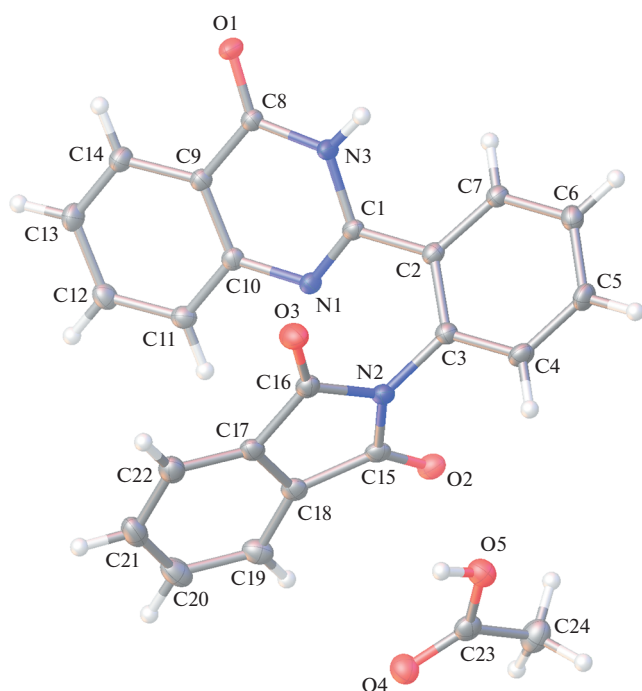


Рис. 8. Строение формульных единиц $\text{II}_{\text{хин}}$; эллипсоиды среднеквадратичных отклонений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

20], в которых арил и бензотиазол почти перпендикулярны. Эта особенность должна воспроизводиться и в структуре соответствующего фталимида **II**. Однако удалось получить монокристалл, пригодный для РСА, только для фталимидного производного 2-(2-аминофенил)хиназолинона $\text{II}_{\text{хин}}$. Кристалл получен в виде сольвата с этанолом. Строение формульных единиц кристалла показано на рис. 8.

Сольватная молекула этанола образует centrosymmetric димер, объединенный парой водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{H}\cdots\text{O}$ 1.81 Å). Молекула фталимидного производного действительно имеет существенно неплоское строение. Бензольное кольцо $\text{C}2\cdots\text{C}7$ повернуто из плоскости гетероцикла хиназолинона вокруг связи $\text{C}1-\text{C}2$ на угол $34.59(4)^\circ$, а фталимидный фрагмент повернут из плоскости бензольного кольца $\text{C}2\cdots\text{C}7$ вокруг связи $\text{C}3-\text{N}2$ на угол $74.45(4)^\circ$.

В кристалле молекулы $\text{II}_{\text{хин}}$ объединены в centrosymmetric димеры за счет пары водородных связей (рис. 9). Это лишний раз свидетельствует об особой выгоде такого типа centrosymmetric структурных мотивов.

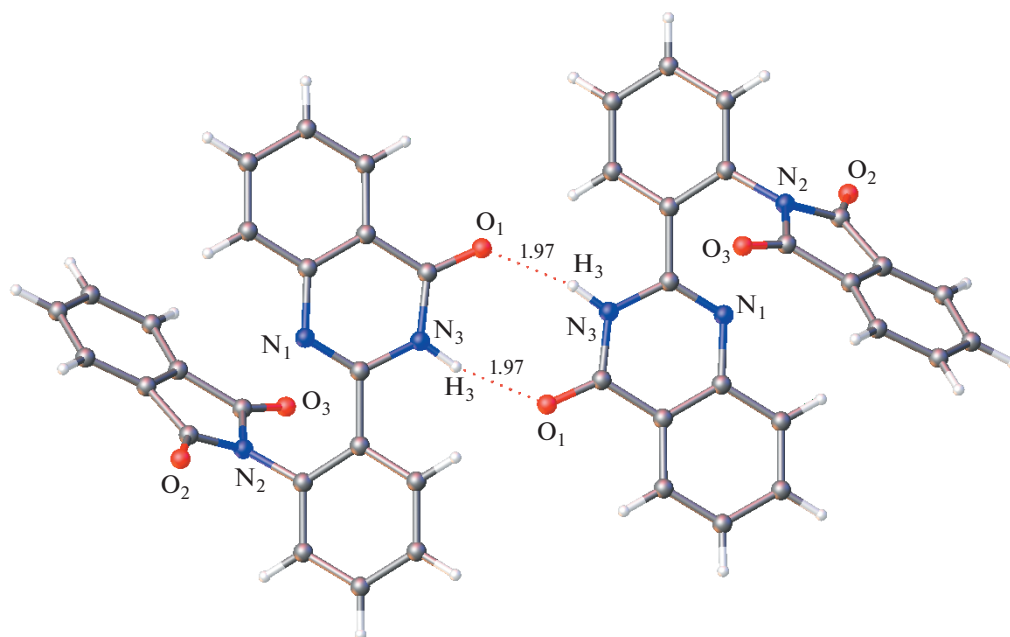


Рис. 9. Центросимметричные, связанные водородными связями димеры в структуре $\text{II}_{\text{хин}}$, расстояния даны в Å.

ВЫВОДЫ

Проведено люминесцентно-спектроскопическое, термографическое и рентгеноструктурное исследование трех форм соединения **I**, обнаруживающих три разных цветовых тона свечения в УФ-свете, а также рентгеноструктурное исследование фталимида $\text{II}_{\text{хин}}$.

Установлено, что две из трех цветовых форм соединения **I** ($\text{I}_{\text{ж}}$ и $\text{I}_{\text{о}}$) соответствуют разным кристаллическим модификациям соединения, а третья ($\text{I}_{\text{з}}$) находится в аморфном состоянии.

В системе обнаружены необычные фазовые переходы, при которых локальное плавление вещества происходит одновременно с кристаллизацией иной более тугоплавкой модификации: аморфное вещество ($\text{I}_{\text{з}}$)—расплав—кристалл ($\text{I}_{\text{ж}}$) и кристалл ($\text{I}_{\text{ж}}$)—расплав—кристалл ($\text{I}_{\text{о}}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Л.Г., Салькин С.Ю., Кулагин С.В. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 3. № 3. С. 417. <https://doi.org/10.31857/S0023476121030139>
2. Krasovitskii V.M., Bolotin B.M. Organic Luminescent-Materials. Weinheim: VCH Publishers, 1989. 351 p.
3. Bruker (2008). APEX2, SADABS and SAINT. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
4. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
5. Bourhis L.J., Dolomanov O.V., Gildea R.J. et al. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 59. <https://doi.org/10.1107/S2053273314027685>
6. Groon C.R., Allen F.H. // Angew. Chem. 2014. V. 53. P. 662.
7. Gobel D., Rusch P., Duvinage D. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 15430. DOI: . 57 <https://doi.org/10.1039/DOCC05780K>
8. Bakthadoss M., Selvakumar R. // J. Org. Chem. 2016. V. 81. P. 3391.
9. Lakshmanan D., Raj R.M., Selvakumar R. et al. // Acta Cryst. E. 2011. V. 67. P. o2259. <https://doi.org/10.1107/S160053681103114X>
10. Kargar H., Kia R., Sharafi Z. et al. // Acta Cryst. E. 2012. V. 68. P. o2628. <https://doi.org/10.1107/S1600536812033879>
11. Tanimura M., Watanabe N., Ijuin H.K., Matsumoto M. // J. Org. Chem. 2012. V. 77. P. 4725. <https://doi.org/10.1021/jo300417e>
12. Thekkeppat N.P., Lakshmi pathi M., Jalilov A.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 6. P. 3937.
13. Wang R., Ding J., Zhang Y. // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 9152. <https://doi.org/10.1039/c9nj01685f>
14. Venkatachalam T.K., Pierens G.K., Bernhardt P.V., Reutens D.C. // Magn. Reson. Chem. 2015. V. 53. P. 448. <https://doi.org/10.1002/mrc.4228>
15. Chen Y., Fang Y., Gu H. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 55094. <https://doi.org/10.2147/NDT.S308360>
16. Singh M., Vaishali, Paul A.K., Singh V. // Org. Biomol. Chem. 2020. V. 18. P. 4459.
17. Liu D., Ding Q., Y. Fu, Zh. Song, Y. Peng // Org Lett. 2019. V. 21. № 8. P. 2523. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b00115>
18. Al-Amiery A.A., Al-Temimi A.A., Kadhum A.A.H. et al. // Zh. Strukt Khim. (Russ). 2013. V. 54 P. 593.
19. Tanimura M., Watanabe N., Ijuin H.K., Matsumoto M. // J. Org. Chem. 2012. V. 77. P. 4725. <https://doi.org/10.1021/jo300417e>
20. Goswami S., Das A.K., Manna A. et al. // Tetrahedron Lett. 2014. V. 55. P. 2633.