

# Супрамолекулярные методы управления межмолекулярными реакциями [2 + 2]-фотоциклоприсоединения непредельных соединений в растворах

Е.Н.Ушаков,<sup>a,b</sup> С.П.Громов<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт проблем химической физики Российской академии наук

Россия, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Академика Семенова, 1

<sup>b</sup> Центр фотохимии Российской академии наук

Россия, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7а, корп. 1

В обзоре представлены методы супрамолекулярной химии, которые используются для управления эффективностью и селективностью межмолекулярных реакций [2 + 2]-фотоциклоприсоединения алкенов и других непредельных соединений в гомогенных растворах. Наиболее изученными методами являются самосборка посредством взаимодействий катион–макроцикл, комплексообразование с молекулярными шаблонами через водородные связи, а также локализация реагентов в супрамолекулярных контейнерах. Обсуждаются также возможности применения анионных шаблонов и комбинированных супрамолекулярных подходов.

Библиография — 107 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	787
II. Катион-индуцированная самосборка	788
III. Самосборка с использованием анионных шаблонов	792
IV. Управление с помощью водородных связей	793
V. Комбинированный подход	796
VI. Локализация в супрамолекулярных контейнерах	797
VII. Заключение	800

## I. Введение

Объектами исследования в супрамолекулярной фотохимии являются органические и металл-органические системы, самоорганизующиеся посредством нековалентных взаимодействий и содержащие светопоглощающие компоненты (хромофоры). Нековалентные взаимодействия и специфическая пространственная организация компонентов в супрамо-

лекулярных системах могут существенно влиять на фотохимические реакции, протекающие с участием хромофоров, такие как миграция энергии возбуждения, перенос электрона, фотоизомеризация.<sup>1</sup> Примером супрамолекулярного управления фотохимическими процессами в живой природе является световая фаза фотосинтеза.

Классической фотореакцией, широко используемой в органическом синтезе, включая синтез лекарственных препаратов и природных соединений, является [2 + 2]-фотоциклоприсоединение (ФЦП) непредельных соединений.<sup>2,3</sup> Эта фотореакция находит применение также в химии функциональных материалов и в прикладной физике.<sup>4</sup> Межмолекулярные реакции [2 + 2]-ФЦП нециклических непредельных соединений в гомогенных растворах обычно характеризуются очень низким квантовым выходом из-за короткого времени жизни электронно-возбужденного состояния и приводят к смеси изомерных циклобутанов, состав которой зависит от множества факторов. Например, при фотооблучении раствора 1,2-дизамещенного этилена возможно образование 11 изомерных циклобутанов (схема 1).

Чтобы инициировать межмолекулярную реакцию [2 + 2]-ФЦП и сделать ее стереоспецифической, необходимо собрать молекулы непредельного соединения или двух разных непредельных соединений в пары с определенной взаимной ориентацией двойных связей C=C. Сборка может происходить

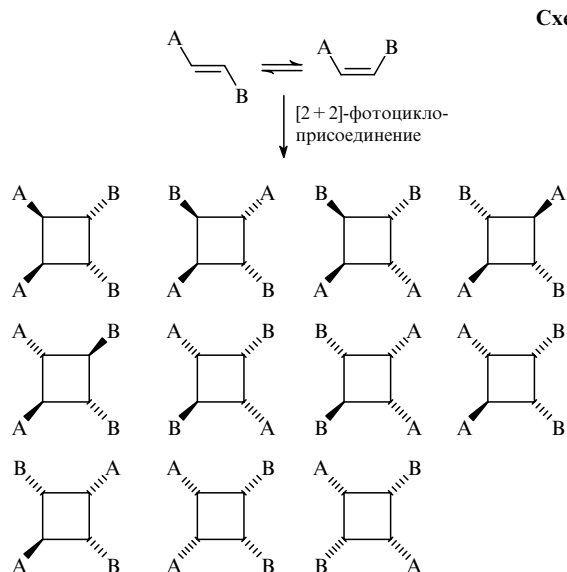
**Е.Н.Ушаков (E.N.Ushakov).** Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИПХФ РАН, старший научный сотрудник ЦФ РАН.

Телефон: +7(496)524–4346, e-mail: en-ushakov@mail.ru  
Область научных интересов: супрамолекулярная химия, фотохимия, комплексообразование.

**С.П.Громов (S.P.Gromov).** Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, и.о. директора ЦФ РАН.

Телефон: +7(495)935–0116, e-mail: spgromov@mail.ru  
Область научных интересов: супрамолекулярная химия, органический синтез, фотоактивные соединения, краун-соединения, кукурбитурилы, циклодекстрины, комплексообразование, органические фотоактивные материалы.

Дата поступления 8 октября 2014 г.



самопроизвольно посредством нековалентных взаимодействий между самими реагентами или с участием медиатора. Насколько нам известно, первыми примерами самосборки, приводящей к стереоспецифическому [2+2]-ФЦП в гомогенном растворе, были комплексы включения непредельных соединений с  $\gamma$ -циклодекстрином<sup>5,6</sup> и супрамолекулярные димерные комплексы краунсодержащего стирилового красителя.<sup>7</sup> В более ранней публикации<sup>8</sup> сообщалось о супрамолекулярном [2+2]-ФЦП производного коричной кислоты, образующего в неполярных растворителях димеры благодаря водородным связям, однако реакция в этой системе давала смесь изомерных циклобутанов с относительно низким выходом.

Помимо самосборки реагентов в димеры или гетеродимеры, существует другой супрамолекулярный подход, который позволяет в особых случаях добиться высокой селективности [2+2]-ФЦП.<sup>9</sup> Он применим главным образом для гетероциклических непредельных соединений с долгоживущими возбужденными состояниями.

Возможности супрамолекулярной химии с точки зрения управления межмолекулярными реакциями [2+2]-ФЦП непредельных соединений в гомогенных растворах наиболее интенсивно исследовались в последние два десятилетия. Некоторые достижения уже обсуждались в общих обзорах<sup>10,11</sup>, посвященных супрамолекулярным фотореакциям, однако оригинальные разработки российских ученых в полной мере представлены не были. Настоящий обзор охватывает все основные достижения в этой области супрамолекулярной фотохимии. Реакции в негомогенных жидких средах, таких как мицеллярные растворы, микроэмульсии, коллоидные растворы, не рассматриваются.

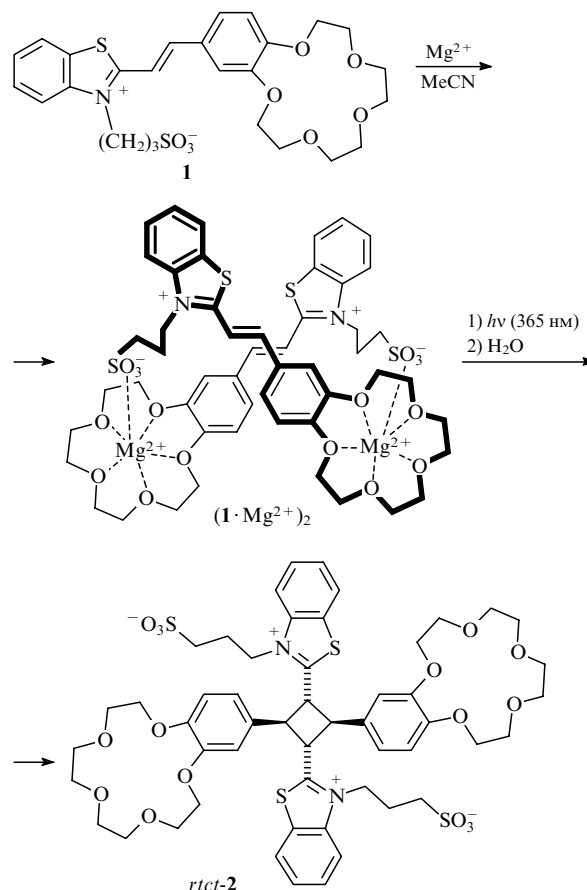
## II. Катион-индуцированная самосборка

Некоторые краунсодержащие производные непредельных соединений могут собираться в пары даже в сильно разбавленных растворах в присутствии катионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  или  $Ba^{2+}$  (см.<sup>12–14</sup>). Краун-соединения, содержащие удаленную аммониевую группу, могут димеризоваться без участия катионов металлов.<sup>15–17</sup> Взаимная ориентация компонентов в супрамолекулярных комплексах определяется не только топологией координационных связей, отвечающих за самосборку, но и зависит от сравнительно слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, а также от полярности растворителя.

Различные аспекты комплексообразования краунсодержащих производных непредельных соединений обсуждались в нескольких обзорах.<sup>18–20</sup>

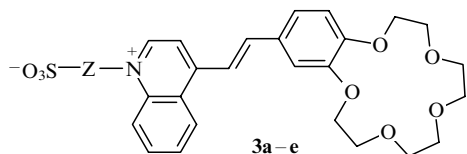
Краунсодержащий стироловый краситель **1** в MeCN в присутствии  $Mg(ClO_4)_2$  способен образовывать псевдоциклические димерные комплексы  $(1 \cdot Mg^{2+})_2$  благодаря межмолекулярной ассоциации сульфатной группы заместителя у атома N с катионом металла, локализованным в полости макроцикла (схема 2).<sup>12</sup> Было установлено,<sup>7</sup> что стироловые хромофоры в димере  $(1 \cdot Mg^{2+})_2$  подвергаются двум конкурирующим фотореакциям — геометрической *E-Z*-фотоизомеризации и [2+2]-ФЦП. Последняя реакция протекает стереоспецифически и дает циклобутан **2** в виде *rtct*-изомера. Структура *rtct*-**2** соответствует согласованному циклоприсоединению типа *анти*-«голова-к-хвосту» между двумя молекулами изомера (*E*)-**1**. Выход соединения *rtct*-**2** при фотолизе светом с  $\lambda = 365$  нм составляет >95%. Высокий выход достигается благодаря следующим свойствам системы  $1-Mg^{2+}$ : 1) комплексы с участием *Z*-фотоизомеров не подвергаются ФЦП; 2) *E-Z*-фотоизомеризация обратима при облучении светом с  $\lambda = 365$  нм; 3) фотоаддукт **2** не поглощает свет с  $\lambda = 365$  нм. Следует отметить, что время жизни возбужденного состояния красителя **1** в MeCN составляет всего ~140 пс,<sup>12</sup> поэтому без супрамолекулярного содействия он не подвергается ФЦП даже при сравнительно высоких концентрациях.

**Схема 2**



Исследования корреляций структура–свойство показали,<sup>21–25</sup> что ключевую роль в супрамолекулярном [2+2]-ФЦП стироловых красителей бетайновой структуры играют стерические факторы. Например, квантовый выход ФЦП в димерных комплексах краунсодержащих производных 4-стирилхинолина **3a–e** с  $Mg^{2+}$  в MeCN варьируется в диапазоне

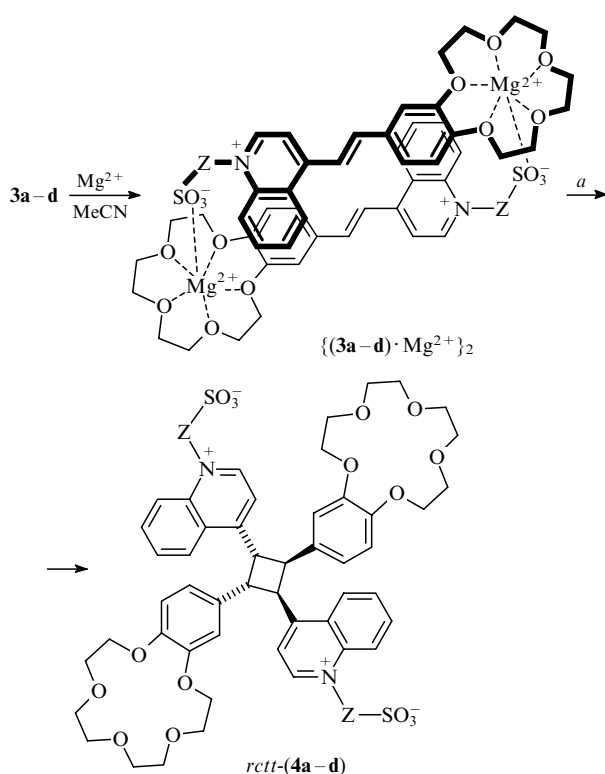
Структуры 3



Z = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (a), (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (b), (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (c), 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (d), 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (e)

от 0 (3e) до 0.2 (3a) в зависимости от длины и конформационной гибкости заместителя у атома N, несущего сульфонатную группу.<sup>25</sup> Стереоспецифическое ФЦП в комплексах {(3a–d)·Mg<sup>2+</sup>}<sub>2</sub> приводит к циклобутанам 4a–d в виде *rcctt*-изомеров (схема 3). Структура *rcctt*-4 соответствует согласованному циклоприсоединению типа *син*-«голова-к-хвосту» между двумя молекулами (*E*)-3.

Схема 3

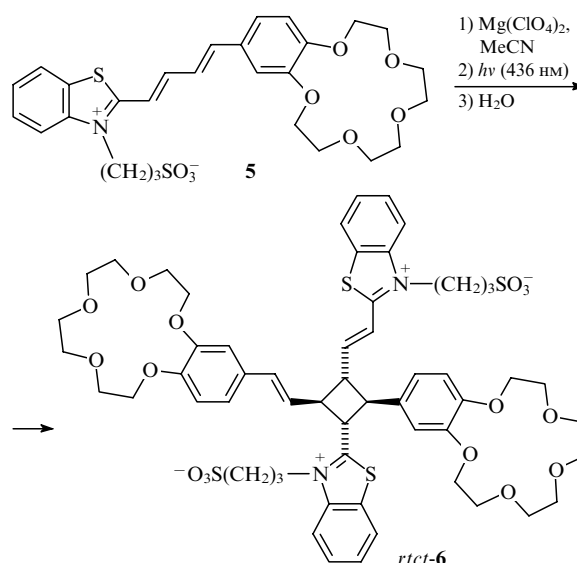


a — 1) *hν* (405 нм), 2) H<sub>2</sub>O

Аналогичный супрамолекулярный подход был применен, чтобы впервые реализовать регио- и стереоспецифическое [2 + 2]-ФЦП бута-1,3-диенов в гомогенном растворе.<sup>26</sup> Было установлено, что бутадиенильный краситель 5, подобно стирловому аналогу 1, способен образовывать псевдоциклические димерные комплексы с Mg<sup>2+</sup> (схема 4). Облучение комплексов (5·Mg<sup>2+</sup>)<sub>2</sub> в MeCN видимым светом вызывало реакцию ФЦП (квантовый выход ~0.3), которая селективно приводила к циклобутану *rcctt*-6 с количественным выходом (по данным ЯМР).

Известно, что краун-эфирные комплексы образуют супрамолекулярные комплексы сэндвичевого типа с относительно крупными ионами металлов.<sup>27</sup> Это свойство использовали, чтобы активировать внутримолекулярное [2 + 2]-ФЦП бисстирилового красителя, содержащего два 15-краун-5-эфирных фрагмента.<sup>28</sup> Позднее аналогичный подход был применен для управления межмолекулярными реакциями [2 + 2]-ФЦП краунсодержащих про-

Схема 4



изводных стирилбензотиазола,<sup>29</sup> стильбена,<sup>30</sup> дистирилбензобистиазола<sup>31</sup> и дистирилбензола.<sup>32</sup>

Было установлено,<sup>29</sup> что стирилбензотиазол 7 и Ba<sup>2+</sup> в MeCN образуют сэндвичевый комплекс состава 2 : 1, в котором хромофоры располагаются один над другим благодаря стэкинг-взаимодействиям (схема 5). Комплексообразование индуцирует реакцию [2 + 2]-ФЦП, которая, несмотря на конкурирующую *E*-*Z*-фотоизомеризацию, идет с высоким квантовым выходом (~0.13) и дает два изомерных циклобутана 8 и 9 в соотношении 3.4 : 1. Минорный стереоизомер 9 получается в результате ФЦП в сэндвичевых комплексах, содержащих *Z*-фотоизомер соединения 7. Циклобутаны 8 и 9 были выделены с выходами 45 и 5% соответственно.

Стильбен 10 с двумя 15-краун-5-эфирными фрагментами в MeCN способен образовывать прочные двойные сэндвичевые комплексы состава 2 : 2 с ионами K<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup> (lgK<sub>2:2</sub> > 7 в MeCN, K<sub>2:2</sub> = [(10·M<sup>n+</sup>)<sub>2</sub>]/[(10·M<sup>n+</sup>)<sup>2</sup>]) (схема 6).<sup>30</sup> Самосборка в димеры (10·M<sup>n+</sup>)<sub>2</sub> приводила к дезактивации внутримолекулярных реакций *E*-*Z*-фотоизомеризации и фотоциклизации, характерных для стильбенов, и инициировала [2 + 2]-ФЦП, которое давало два изомерных 1,2,3,4-тетразамещенных циклобутана — преобладающий *rcctt*-11 (относительный выход 74–86% в зависимости от катиона металла) и минорный *rcctt*-12. Общий выход тетра(краун)циклобутанов был количественным (по данным ЯМР). Судя по строению, изомеры 11 и 12 являются продуктами согласованного ФЦП в *син*- и *анти*-конформерах димеров (10·M<sup>n+</sup>)<sub>2</sub> соответственно.

Дистирилбензобистиазол 13 содержит два 15-краун-5-эфирных фрагмента и способен, подобно стильбену 10, образовывать двойные сэндвичевые комплексы с Ba<sup>2+</sup> (схема 7).<sup>31</sup> Было установлено, что комплексообразование дезактивирует *E*-*Z*-фотоизомеризацию соединения 13 и инициирует межмолекулярную реакцию [2 + 2]-ФЦП. При определенных условиях фотолиза происходило последовательное циклоприсоединение двух пар двойных связей C=C в комплексе (13·Ba<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>. В результате этой реакции получалась смесь изомерных бисциклобутанов. Точное количество изомеров и их строение установить не удалось.

Бискраун-соединения в присутствии катионов металлов способны самоорганизовываться в большие супрамолекулярные ансамбли (координационные полимеры) благодаря образованию межмолекулярных сэндвичевых комплексов.<sup>33</sup>

Схема 5

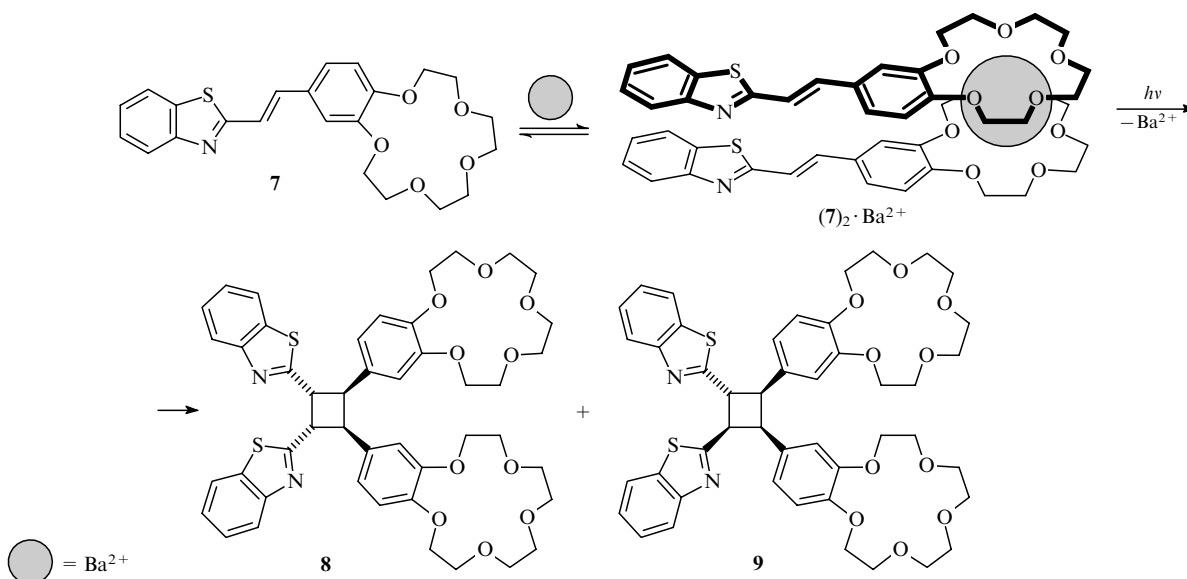


Схема 6

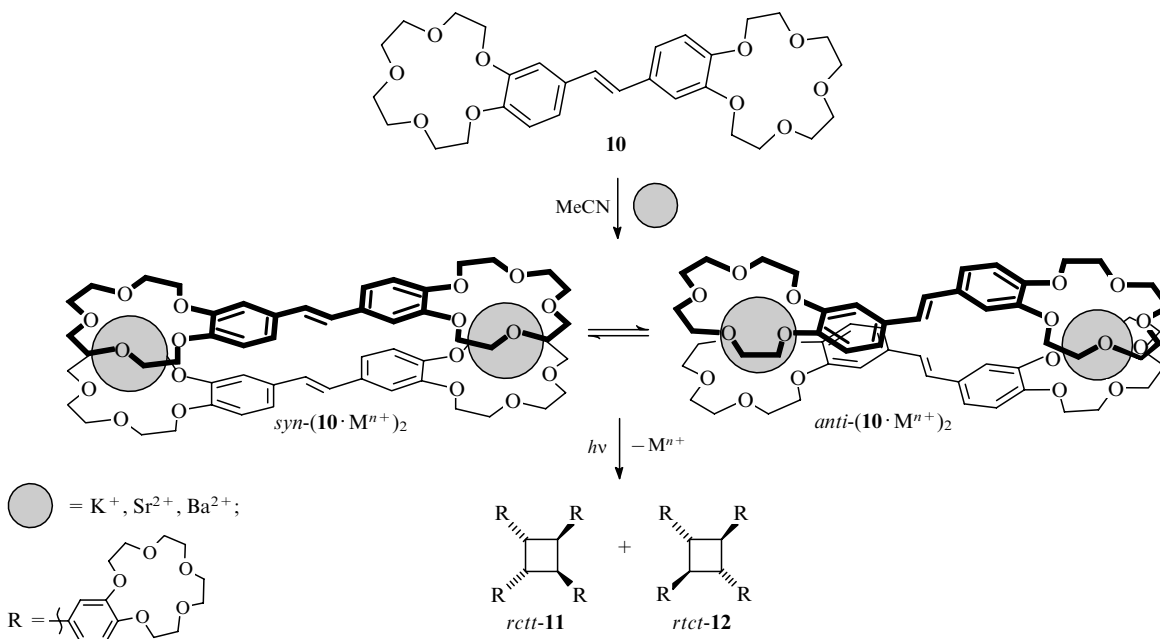
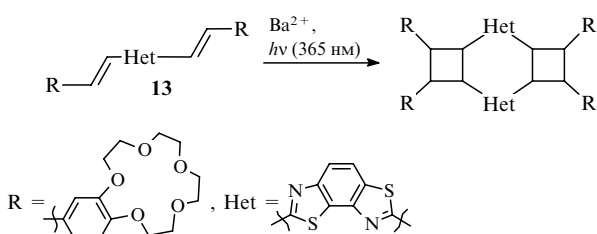


Схема 7



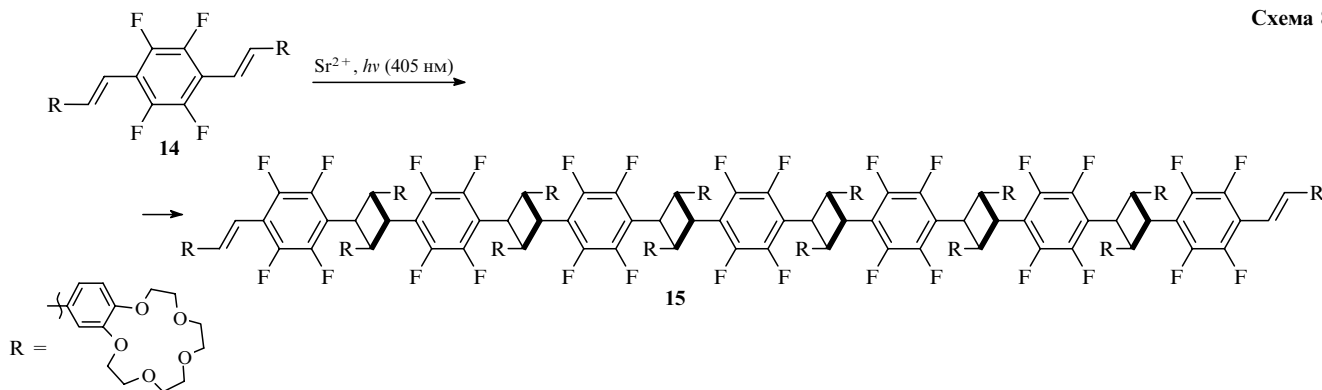
Следующий пример показывает, что это свойство можно использовать в фотохимическом синтезе наноматериалов.

Комплексообразование бискраунсодержащего дистирилбензола **14** с ионами  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в MeCN инициировало межмолекулярное [2+2]-ФЦП (схема 8).<sup>32</sup> При высоких концентрациях лиганда (0.01 моль·л<sup>-1</sup>) и  $\text{Sr}^{2+}$

(0.1 моль·л<sup>-1</sup>) фотореакция приводила к циклобутановым олигомерам. По данным масс-спектрометрии молекулярная масса основного фотопродукта соответствовала семи молекулам соединения **14**. Образование высокомолекулярного продукта (предположительно, олигомера **15**) объясняется катион-индуцированной самосборкой бискраун-соединения **14** в многоярусные сэндвичевые структуры.

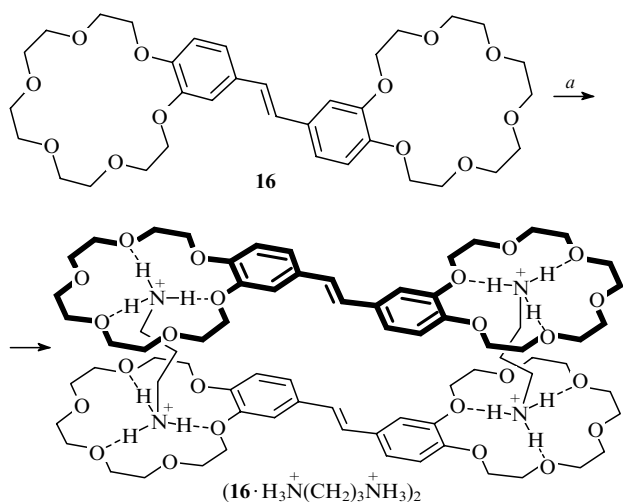
Как известно,<sup>34,35</sup> 18-краун-6-эфиры способны образовывать сэндвичевые комплексы с дикатионами  $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\text{H}_3$ . В случае 18-краун-6-эфирного аналога стирбена **10** — соединения **16** — и коротких диаммониевых дикатионов ( $n = 2-4$ ) наблюдали образование бис(псевдо-сэндвичевых) комплексов ( $\text{16} \cdot \text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\text{H}_3$ )<sub>2</sub> ( $\lg K_{2:2} > 5$  в MeCN) (схема 9).<sup>36</sup> Реакции [2+2]-ФЦП в системах  $\text{16} - \text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\text{H}_3$ , как и в рассмотренных выше системах  $\text{10} - \text{M}^{n+}$ , генерировали два изомерных циклобутана, при этом относительный выход *rctt*-изомера достигал

Схема 8



95% (в случае дикатиона пропан-1,3-диаммония). *rcct*-Изомер был выделен в виде комплекса с диперхлоратом бутан-1,4-диаммония с выходом 79%.

Схема 9



$a - \text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ , MeCN

Краун-соединения, содержащие удаленную аммониевую группу, способны образовывать псевдоциклические димеры благодаря двойному межмолекулярному взаимодействию катион аммония – макроцикл.<sup>37</sup> Это свойство использовали для управления реакциями [2+2]-ФЦП производных стибена,<sup>15</sup> 4-стирилпиридина<sup>16,17</sup> и 4-стирилхинолина.<sup>17</sup>

Стильбен **17**, содержащий 24-краун-8-эфирный фрагмент и вторичную аммониевую группу, легко димеризуется в

$\text{CD}_2\text{Cl}_2$  благодаря образованию псевдоротахсанового комплекса **18** (схема 10).<sup>15</sup> Стереоспецифическая реакция [2+2]-ФЦП в комплексе **18** давала циклобутан **19** исключительно в виде *rcct*-изомера с выходом 95%.

Производное стирилпиридина **20**, содержащее 18-краун-6-эфирный фрагмент и первичную аммониевую группу, также способно образовывать димерные комплексы благодаря двойному межмолекулярному взаимодействию катион аммония – макроцикл.<sup>16</sup> Константа равновесия димеризации в MeCN при ионной силе раствора 0.01 моль · л<sup>-1</sup> составляет 10<sup>7.3</sup> л · моль<sup>-1</sup> (по данным спектрофотометрии). Реакция [2+2]-ФЦП в димерных комплексах **21** при фотолизе светом с  $\lambda = 365$  нм протекает стереоспецифически (квантовый выход 0.38) и дает циклобутан *rcct*-**22** с количественным выходом. Структура *rcct*-**22** соответствует согласованному циклоприсоединению типа *син*-«голова-к-хвосту» между двумя молекулами (*E*)-**20** (схема 11).

Недавно был опубликован синтез большой серии аммониевых производных краунсодержащих стириловых красителей, способных, подобно соединению **20**, самопроизвольно собираться в димеры «голова-к-хвосту».<sup>17</sup> Установлено, что супрамолекулярные реакции [2+2]-ФЦП этих красителей протекают стереоспецифически как в растворе, так и в кристаллическом состоянии.

Способность катионов аммония образовывать прочные комплексы с 18-краун-6-эфирами использовали также для самосборки производных стирилпиридина в псевдодимерные комплексы.<sup>38,39</sup> Установлено, что соединения **23a** и **24** в MeCN при концентрациях  $\sim 10^{-3}$  моль · л<sup>-1</sup> образуют комплекс **25**, в котором катионы стирилпиридиния располагаются один над другим благодаря стэкинг-взаимодействиям (схема 12).<sup>38</sup> В полярном растворителе сила этих взаимодействий превосходит силу кулоновского отталкива-

Схема 10

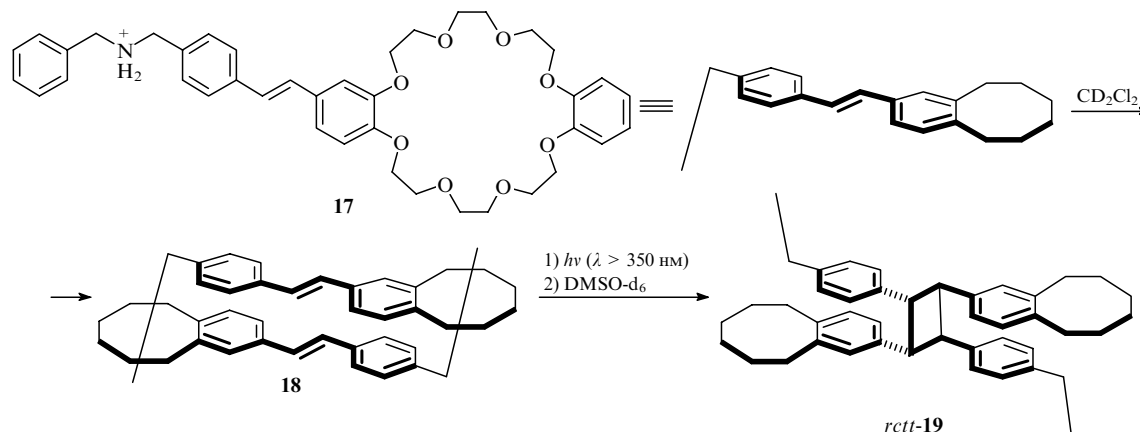


Схема 11

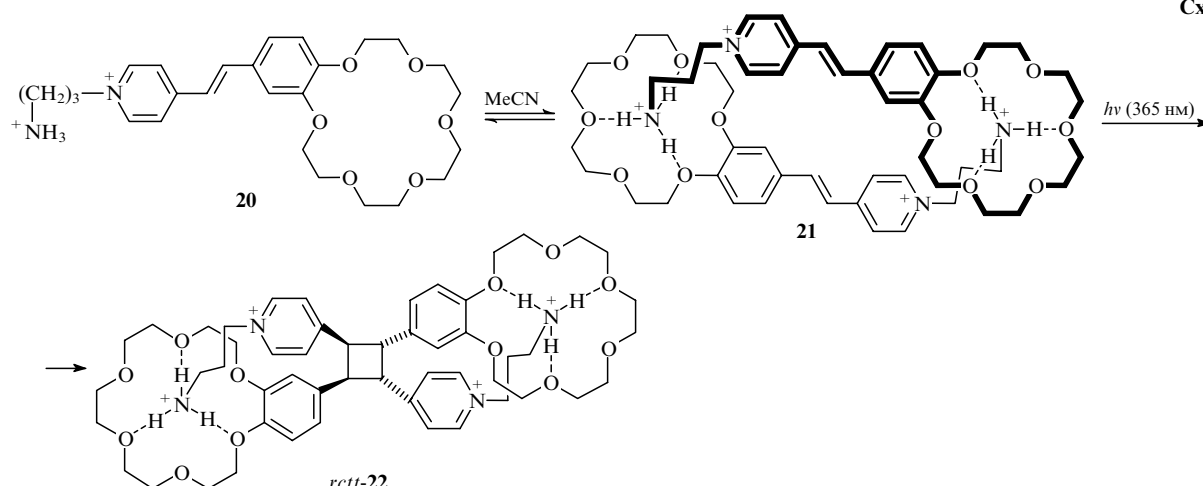
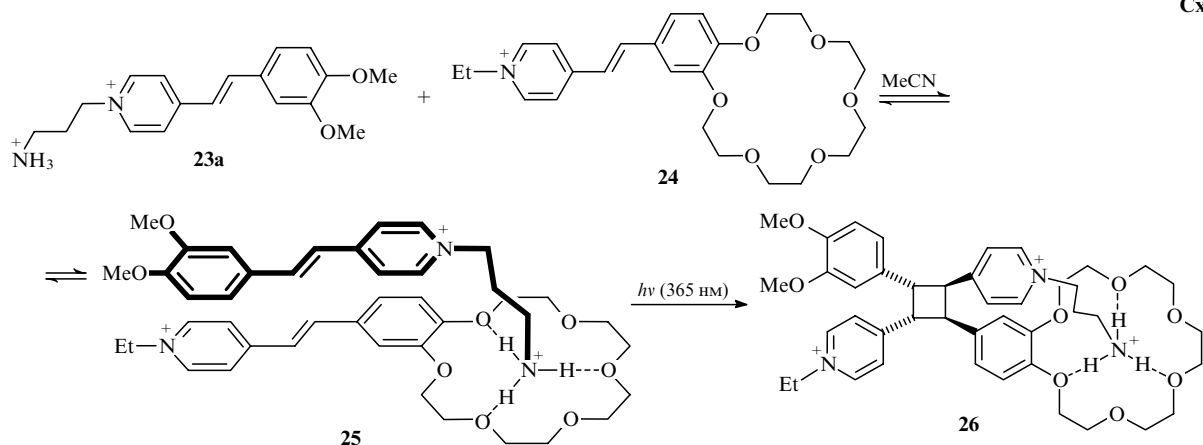


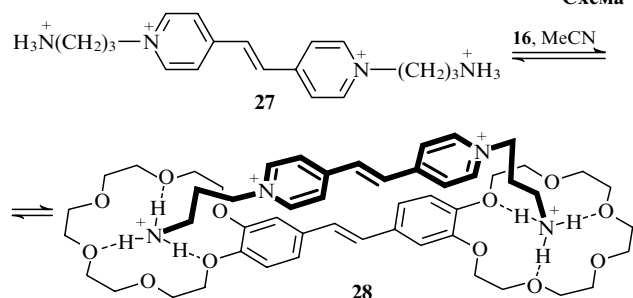
Схема 12



ния между катионами. Молекулы красителей в псевдодимерных комплексах **25** вступают в реакции *E*–*Z*-фотоизомеризации и кросс-[2+2]-ФЦП. Последняя протекает стереоспецифически и дает циклобутан **26** в виде единственного изомера. *Z*-Фотоизомеры красителей **23a** и **24** не подвергаются ФЦП, поэтому при определенных условиях фотолиза циклобутан **26** может быть получен селективно и с высоким выходом (> 50%).

Известны высокоустойчивые бимолекулярные комплексы непрелельных соединений, образующиеся благодаря дитопному взаимодействию катион аммония–макроцикл.<sup>40–43</sup> Примером служит комплекс бис(18-краун-6)-стильбена **16** с бисаммониевым производным дипиридилэтилена **27** (схема 13). Величина  $\lg K$  для комплекса **28** в MeCN составляет 9.08.<sup>41</sup> Бимолекулярный комплекс **28**, в

Схема 13



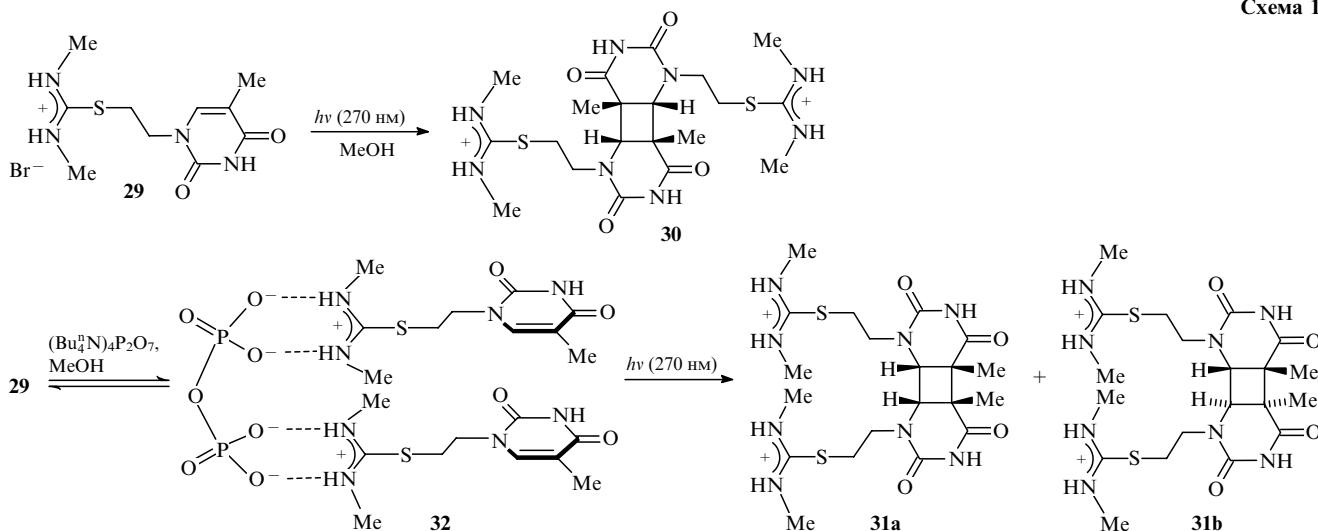
отличие от димерного комплекса **21** и псевдодимерной структуры **25**, не подвергается реакции [2+2]-ФЦП. Более того, образование комплекса **28** приводит к полному тушению люминесценции компонентов и дезактивирует реакции *E*–*Z*-фотоизомеризации и фотоциклизации.<sup>44</sup> Фотоинертность комплекса **28** обусловлена тем, что локальное электронное возбуждение молекулы **16** ( $\pi$ -донор) или **27** ( $\pi$ -акцептор) вызывает сверхбыструю реакцию переноса электрона ( $\tau < 300$  фс), за которой следует дезактивация возбужденного состояния вследствие обратного переноса электрона ( $\tau = 536$  фс).<sup>44</sup>

### III. Самосборка с использованием анионных шаблонов

Анионы применяются в качестве шаблонов для самосборки разнообразных супрамолекулярных систем.<sup>45</sup> Опубликованы экспериментальные данные, демонстрирующие принципиальную возможность использования анионных шаблонов для управления реакциями [2+2]-ФЦП в растворах.<sup>46</sup> В цитируемой работе исследовано влияние пиррофосфат-анионов на фотодимеризацию производного тимина, содержащего изотиоурониевую группу (соединение **29**, схема 14).

При УФ-облучении тимина **29** в метаноле наблюдали преимущественное образование циклоаддукта *син*-«голова-к-хвосту» **30**. Присутствие пиррофосфата тетра-*n*-бутиламмония приводило к значительному ускорению [2+2]-ФЦП, при

Схема 14



этом преимущественно образовывались циклоаддукты *син*-«голова-к-голове» **31a** (55%) и *анти*-«голова-к-голове» **31b** (25%). Наблюдаемый эффект объясняется тем, что один пиродинон способен связывать две молекулы **29** в виде комплекса **32** (см. схему 14). Эксперименты по ЯМР-титрованию подтвердили образование комплексов состава 1:2.

#### IV. Управление с помощью водородных связей

В этом разделе обсуждаются межмолекулярные реакции [2+2]-ФЦП, контролируемые образованием водородных связей между реагентами или между молекулярным шаблоном и реагентами.

##### IV.1. Прямая димеризация

Насколько нам известно, первым примером использования водородных связей для супрамолекулярного содействия [2+2]-ФЦП неопределенных соединений в растворе был фотохимический синтез циклобутанов из производного 2-пиридона **33**, содержащего две удаленные циннаматные группы.<sup>8</sup> Соединение **33** в бензоле при концентрации  $\sim 0.005$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>

практически полностью находится в виде димеров, что обусловлено образованием двух водородных связей между пиридиновыми фрагментами (схема 15). УФ-Облучение раствора пиридона **33** вызвало *E-Z*-фотоизомеризацию циннаматных групп, а также межмолекулярное [2+2]-ФЦП, которое давало циклобутаны **34** и **35** в виде смесей *E*- и *Z*-изомеров. Суммарный выход циклобутанов после продолжительного фотолитиза составил  $\sim 37\%$ .

На схеме 16 представлено стереоспецифическое кросс-[2+2]-ФЦП тимина **36** с кумарином **37**. Показано,<sup>47</sup> что эти соединения в ацетонитриле и бензоле образуют комплекс **38** посредством водородных связей и стэкинг-взаимодействий. Супрамолекулярная фотореакция соединений **36** и **37** в бензоле дает циклоаддукт **39** с селективностью 96%, однако его выход не превышает 20%.

##### IV.2. Темплатные методы

Молекулы, склонные к образованию водородных связей, можно использовать в качестве шаблонов для сборки неопределенных соединений, обладающих комплементарными функциональными группами, в супрамолекулярные комплексы с пространственной ориентацией связей C=C, подходящей

Схема 15

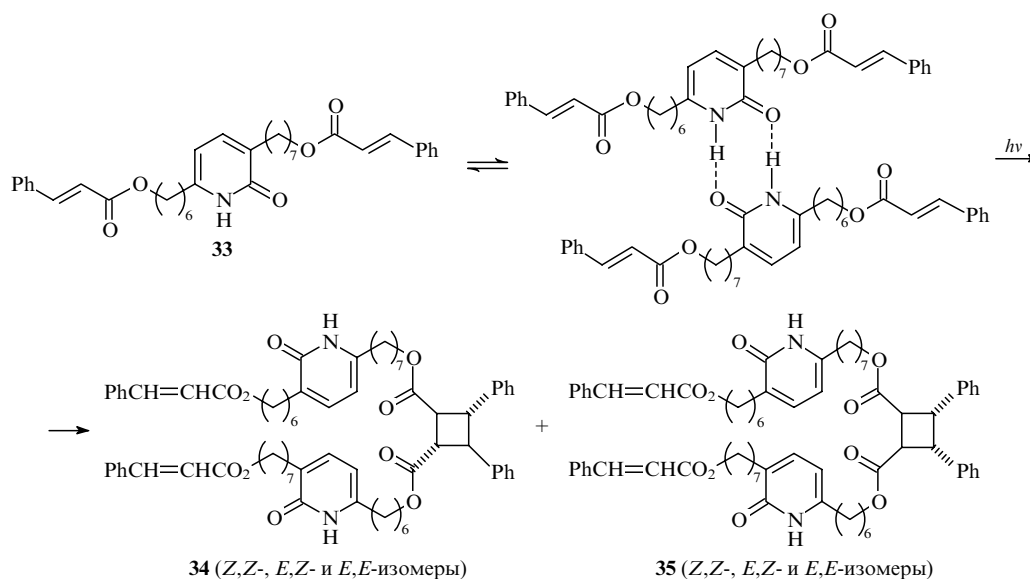
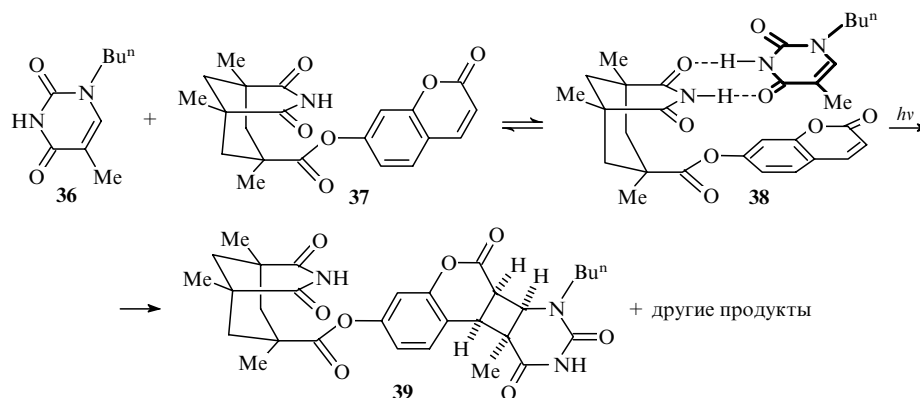


Схема 16



для последующего [2+2]-ФЦП. Молекулярные шаблоны с успехом применяются для управления твердофазными фотореакциями.<sup>48</sup> Хорошим примером является стереоспецифический синтез [5]-лаadderана путем трехступенчатого межмолекулярного [2+2]-ФЦП в сокристаллах 1,6-бис(4-пиридил)гекса-1,3,5-триена с 5-метоксирезорцином.<sup>49</sup> В растворах применение темплатного метода самосборки осложняется низкой устойчивостью многокомпонентных комплексов.

В ранних работах<sup>50, 51</sup> была продемонстрирована принципиальная возможность управления бимолекулярными химическими реакциями в растворах с помощью молекулярных рецепторов, имеющих два участка для присоединения субстрата посредством водородных связей. Позже эту идею использовали для темплатного управления реакциями [2+2]-ФЦП производных метилциннамата,<sup>52</sup> стильбена,<sup>53</sup> стирола,<sup>54</sup> кумарина<sup>55</sup> и тимина.<sup>56</sup>

Производные барбитуровой кислоты применяли в качестве молекулярных рецепторов для арилэтиленов, содержащих диаминотриазиновый фрагмент.<sup>52–54</sup> На схеме 17 показано супрамолекулярное [2+2]-ФЦП метилциннамата 40. Было установлено,<sup>52</sup> что барбитурат 41 способен присоединить две молекулы 40 посредством водородных связей. Константа устойчивости получающегося тримера 42 составляет  $\sim 400$  л·моль<sup>-1</sup> в  $CDCl_3$ . Комплексообразование приводило к значительному увеличению квантового выхода [2+2]-ФЦП метилциннамата 40. Супрамолекулярная фотореакция в дегазированном дихлорметане давала три изомерных циклоаддукта в заметных количествах. Циклоаддукты были выделены с помощью препаративной ВЭЖХ и

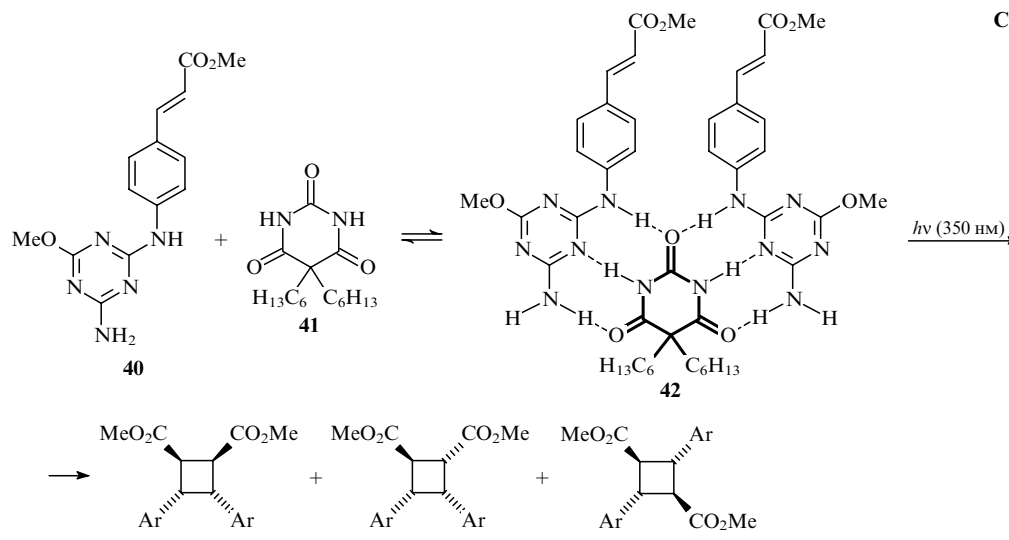
охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии (выходы фотопродуктов в статье не указаны).

В случае нециклических непредельных соединений использование молекулярных шаблонов не обеспечивает строго стереоспецифического синтеза циклобутанов по причине конкурирующей геометрической *E-Z*-фотоизомеризации и сравнительно низкой устойчивости тримолекулярных комплексов. Для циклических непредельных соединений, таких как кумарин, которые не подвергаются геометрической фотоизомеризации, число теоретически возможных изомеров фотоаддуктов ограничено, что упрощает управление селективностью [2+2]-ФЦП.

На схеме 18 представлено стереоспецифическое [2+2]-ФЦП кумарина 43, индуцированное молекулярным шаблоном 44.<sup>55</sup> Гомодитопный рецептор 44 способен захватывать две молекулы производного кумарина, выстраивая их по принципу «голова-к-голове» (константа устойчивости тримера 45 в  $CDCl_3$   $\sim 150$  л·моль<sup>-1</sup>). Фотолиз смеси кумарина 43 с шаблоном 44 в обескислороженном ацетоне приводил исключительно к циклоаддукту *анти*-«голова-к-голове» 46, тогда как в отсутствие шаблона наблюдали образование двух фотоаддуктов — *анти*-«голова-к-голове» и *анти*-«голова-к-хвосту» — в соотношении 3 : 2.

Циклические непредельные соединения с долгоживущими возбужденными состояниями способны вступать в межмолекулярные реакции [2+2]-ФЦП и без супрамолекулярного содействия. В этих случаях селективность фотореакции можно контролировать путем связывания реагента с молекулярным шаблоном в комплекс состава 1 : 1. Молекулярный шаблон, действуя как стерический экран, может влиять на

Схема 17



40 =  $ArCH=CHCO_2Me$



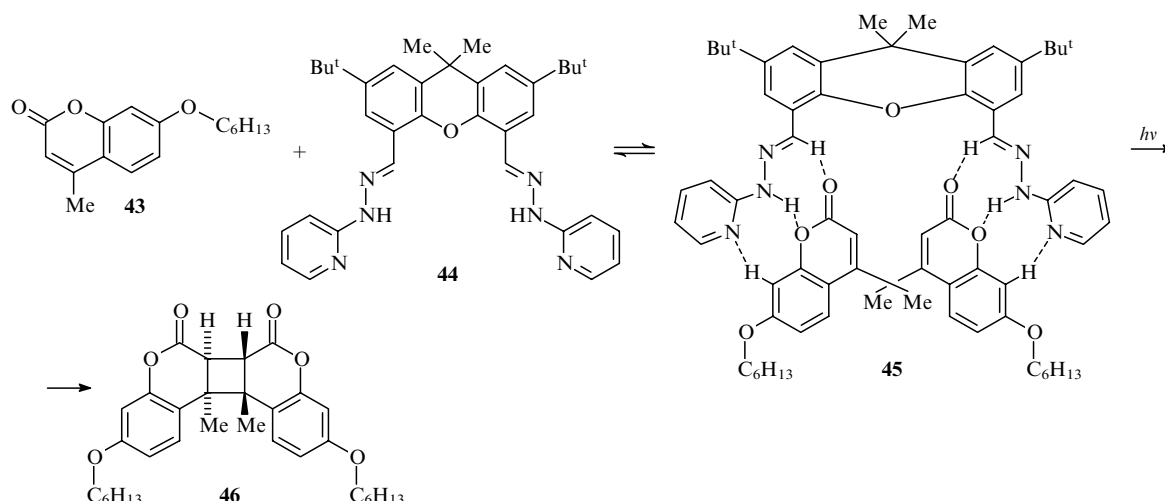
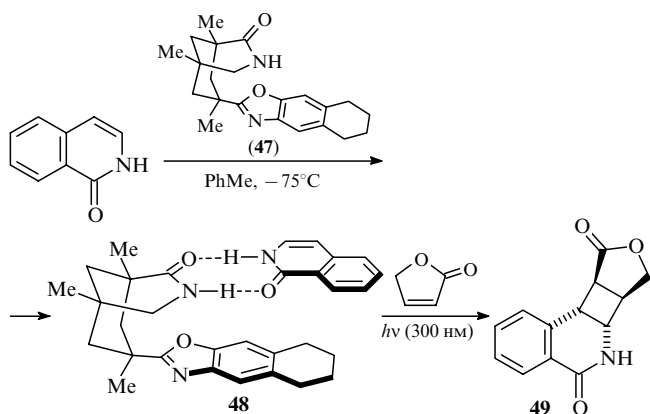


Схема 18

стереоселективность межмолекулярных реакций реагента. Показательным примером применения этого подхода является энантиоселективное [2+2]-ФЦП 1(2*H*)-изохинолона с 2(5*H*)-фураноном, управляемое хиральным молекулярным рецептором **47** (схема 19).<sup>57</sup>

Схема 19



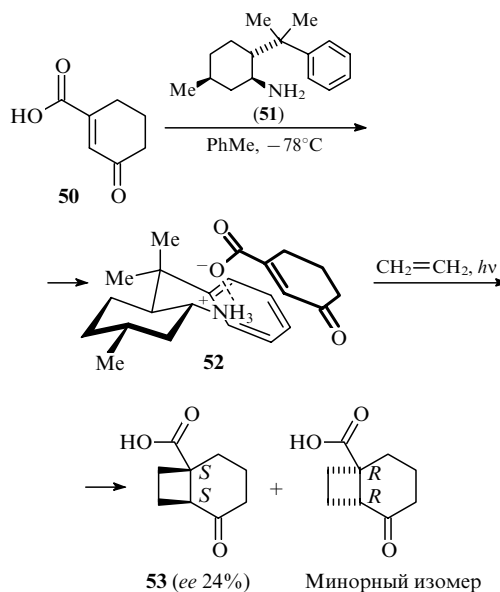
Образование двух водородных связей между рецептором **47** и 1(2*H*)-изохинолоном приводит к супрамолекулярному комплексу **48**. В этом комплексе тетрагидрофто[2,3-*d*]оксазольный фрагмент эффективно экранирует одну сторону молекулы субстрата, так что реакция циклоприсоединения может идти только на другой незащищенной стороне. Фотореакция 1(2*H*)-изохинолона с 2(5*H*)-фураноном в толуоле в присутствии шаблона **47** приводила к циклобутану **49** в виде единственного изомера с выходом 95% и высокой энантиоселективностью (98%). Реакцию проводили при пониженной температуре (–75°C), чтобы повысить степень ассоциации 1(2*H*)-изохинолона с рецептором.

Недавно был опубликован шестистадийный синтез (–)-пинолина из 3-ацетоксихинолона, в котором ключевой стадией была энантиоселективная межмолекулярная реакция кросс-[2+2]-ФЦП, управляемая рецептором **47**.<sup>58</sup>

Для управления энантиоселективностью [2+2]-ФЦП этилена с производным циклогекс-2-енона **50** использовали хиральный молекулярный шаблон **51** (схема 20).<sup>59</sup> Добавление соединения **51** в толуольный раствор, содержащий кетон **50** и этилен, обеспечивало умеренную энантиоселективность кросс-[2+2]-ФЦП. Этот факт объясняется образованием хирального супрамолекулярного комплекса **52**, в котором бензольное кольцо рецептора **51** создает стериче-

ские препятствия для присоединения молекулы этилена к циклогексенону **50** с одной стороны. Энантиомерная чистота *S,S*-изомера циклобутана **53** была наибольшей (*ee* 24%, выход 61%) при фотооблучении в области, где коэффициент молярного поглощения комплекса **52** значительно превышает сумму коэффициентов молярного поглощения отдельных компонентов.

Схема 20



Специфическим примером использования хиральных шаблонов является энантиоселективная реакция [2+2]-ФЦП кумарина, представленная на схеме 21.<sup>60</sup> Продолжительное облучение эквимольной смеси кумарина и оптически активного рецептора (*R,R*)-(–)-**54** в циклогексане при 20°C приводило к постепенному осаждению кристаллического комплекса, включающего две молекулы (–)-**54** и одну молекулу кумаринового циклодимера (*S,S,S,S*)-(–)-**55**. Продукт был получен с выходом 70% и энантиомерной чистотой ~85%. Наблюдаемая селективность реакции интерпретирована следующим образом. Фотодимеризация кумарина в циклогексане фотохимически обратима. Один из энантиомеров циклодимера **55** защищен от обратной фотореакции, так как осаждается в виде кристаллического комплекса с рецептором (–)-**54**. Другой энантиомер распадается на мономеры вследствие ретро-ФЦП в растворе.

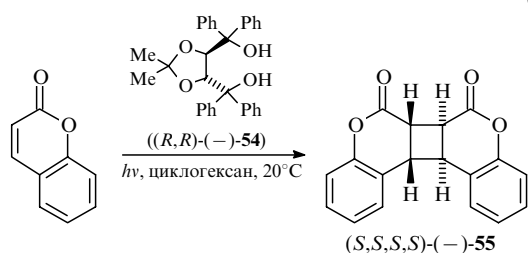
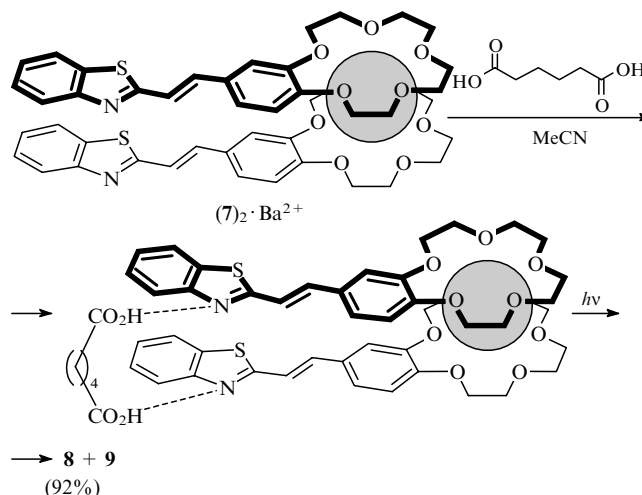


Схема 21

**8** и **9** в соотношении 3.4 : 1. Было обнаружено,<sup>29</sup> что добавление в реакционную смесь адипиновой кислоты увеличивает относительный выход преобладающего изомера в 3.3 раза. Причины этого явления детально не исследовались. Предположительно, дикарбоновая кислота присоединяется к комплексу  $(7)_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  посредством двух водородных связей (схема 23), что приводит к увеличению вклада конформеров, в которых молекулы **7** располагаются по принципу «голова-к-голове».

Схема 23



## V. Комбинированный подход

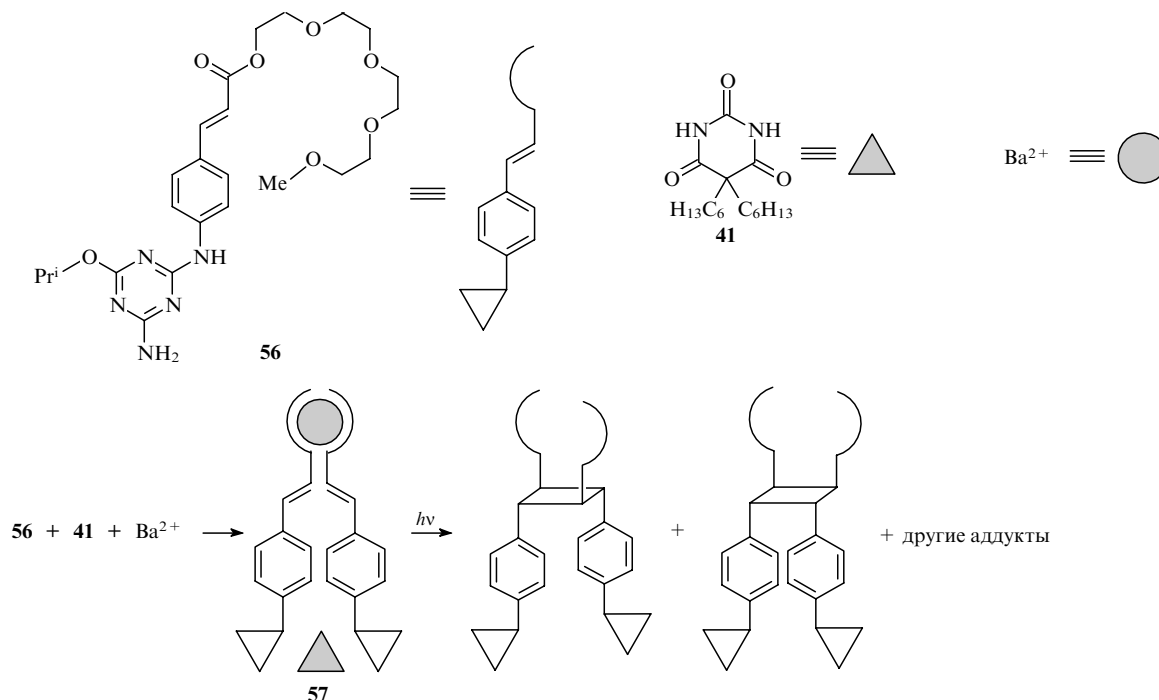
В разделе II были представлены стереоспецифические реакции [2+2]-ФЦП непредельных соединений, инициируемые путем самосборки в димерные комплексы, в которых взаимная ориентация реагентов фиксируется благодаря двойному межмолекулярному взаимодействию (см. примеры на схемах 2 и 11). Аналогичные структуры можно собирать, комбинируя разные типы взаимодействий, например водородные связи и комплексообразование с ионом металла. Примеры применения этого подхода немногочисленны.<sup>29, 61, 62</sup>

Производное коричной кислоты **56** (схема 22) имеет два независимых рецепторных центра — олигоэфирную цепочку, способную связывать катионы металлов, и диаминотриазинный фрагмент, который, как уже говорилось выше, может присоединять барбитурат **41** посредством водородных связей. Сообщается,<sup>61</sup> что квантовый выход [2+2]-ФЦП свободного циннамата **56** при концентрации 0.01 моль · л<sup>-1</sup> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–MeCN (95 : 5) не превышает 10<sup>-4</sup>. В присутствии шаблона **41** (0.005 моль · л<sup>-1</sup>) и Ва(СlO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0.005 моль · л<sup>-1</sup>) он возрастает на три порядка и становится сравнимым по величине с квантовым выходом геометрической E–Z-фотоизомеризации. Наблюдаемое ускорение [2+2]-ФЦП приписано образованию четырехкомпонентного комплекса **57**.

В разделе II обсуждалось [2+2]-ФЦП стирилбензотиазола **7** в сэндвичевых комплексах  $(7)_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  (см. схему 5), приводящее к двум изомерным циклобутанам

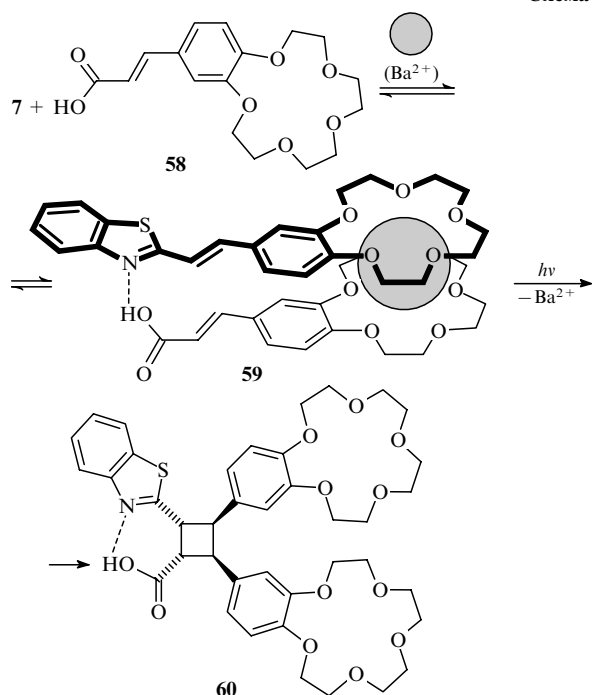
Установлено,<sup>62</sup> что стирилбензотиазол **7** и краунсодержащая коричная кислота **58** в MeCN образуют с Ва<sup>2+</sup> гетеросэндвичевый комплекс **59** (схема 24). Фотолиз эквимольной смеси соединений **7**, **58** и Ва(СlO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> приводил к трем циклоаддуктам: кросс-аддукту **60** вследствие стереоспецифического ФЦП в комплексе **59** и двум изомерным циклобутанам **8** и **9** вследствие ФЦП в сэндвичевом комплексе  $(7)_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ . Выход циклобутана **60** составил ~43%. Сделан вывод, что стереоспецифичность кросс-ФЦП в комплексе **59** обусловлена обра-

Схема 22



зованием водородной связи между гетероциклическим атомом азота бензотиазола **7** и карбоксильной группой кислоты **58**, однако доказательств такого взаимодействия получено не было.

Схема 24



Недавно описана стереоспецифическая реакция [2+2]-ФЦП в более сложной супрамолекулярной структуре, удерживаемой с помощью многочисленных водородных связей и комплексообразования с ионами металла.<sup>63</sup> Сообщается, что производное 8-халконил-2'-дезоксигуанозина **61** в  $\text{MeCN-d}_3$  в присутствии соли калия образует супрамолекулярный G-квадруплекс, состоящий из четырех уложенных в стопку плоских тетрамеров соединения **61** и трех ионов калия (схема 25). УФ-Облучение комплекса  $(\mathbf{61})_{16} \cdot 3 \text{K}^+$  вызывало

реакцию [2+2]-ФЦП халконовых фрагментов, которая приводила к циклобутану *rtct*-**62**. В цитируемой работе сделан вывод о том, что лишь 4 из 8 пар молекул, входящих в состав комплекса  $(\mathbf{61})_{16} \cdot 3 \text{K}^+$ , могут подвергаться ФЦП. В мономерной форме соединение **61** не вступало в реакцию ФЦП из-за быстрой дезактивации возбужденного состояния в реакции *E-Z*-фотоизомеризации.

## VI. Локализация в супрамолекулярных контейнерах

Одним из эффективных способов управления [2+2]-ФЦП в растворах является парная локализация неперелых соединений в полостях больших макроциклических молекул. Реакционная полость должна быть хорошо структурированной, чтобы обеспечить надлежащую ориентацию гостевых молекул. Типичным способом парной локализации реагентов является образование комплексов включения «гость–хозяин» состава 2:1. Другой способ — это образование комплексов включения состава 2:2, когда две молекулы кавитанда объединяются в капсулу, содержащую две молекулы реагента.

На рис. 1 представлены основные типы супрамолекулярных контейнеров, которые тестировались в качестве нано-реакторов для селективного фотохимического синтеза циклобутанов в растворах: циклодекстрины, кукурбитурилы, водорастворимые каликсарены, октакарбоновая кислота, координационные наноклетки. Результаты исследований в этой области обсуждались в недавних обзорах<sup>64,65</sup>, поэтому здесь будут представлены лишь некоторые из самых последних достижений.

Циклодекстрины представляют собой циклические олигосахариды, состоящие из остатков  $\alpha$ -D-глюкопиранозы, которые соединены 1,4-гликозидными связями. Гидрофобный характер полости циклодекстринов придает им способность образовывать комплексы включения с гидрофобными молекулами в водных растворах.<sup>66</sup> Олигомер  $\gamma$ -CD обладает сравнительно большой полостью, которая может вместить две гостевые молекулы. Это свойство  $\gamma$ -CD использовали для

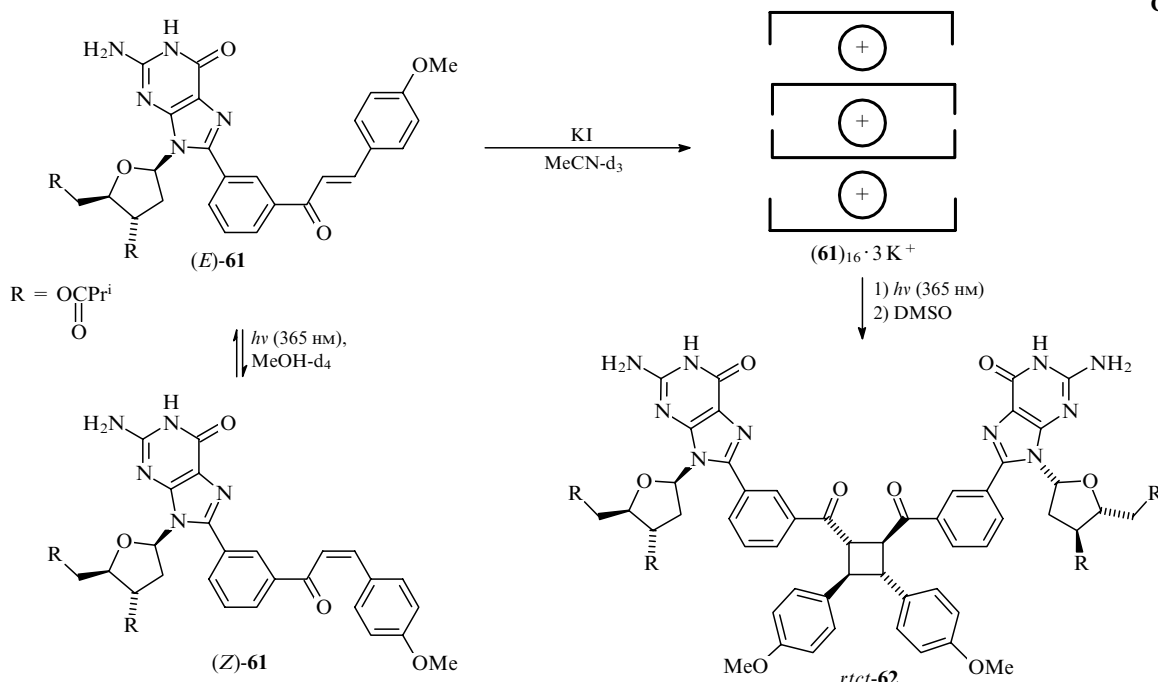


Схема 25

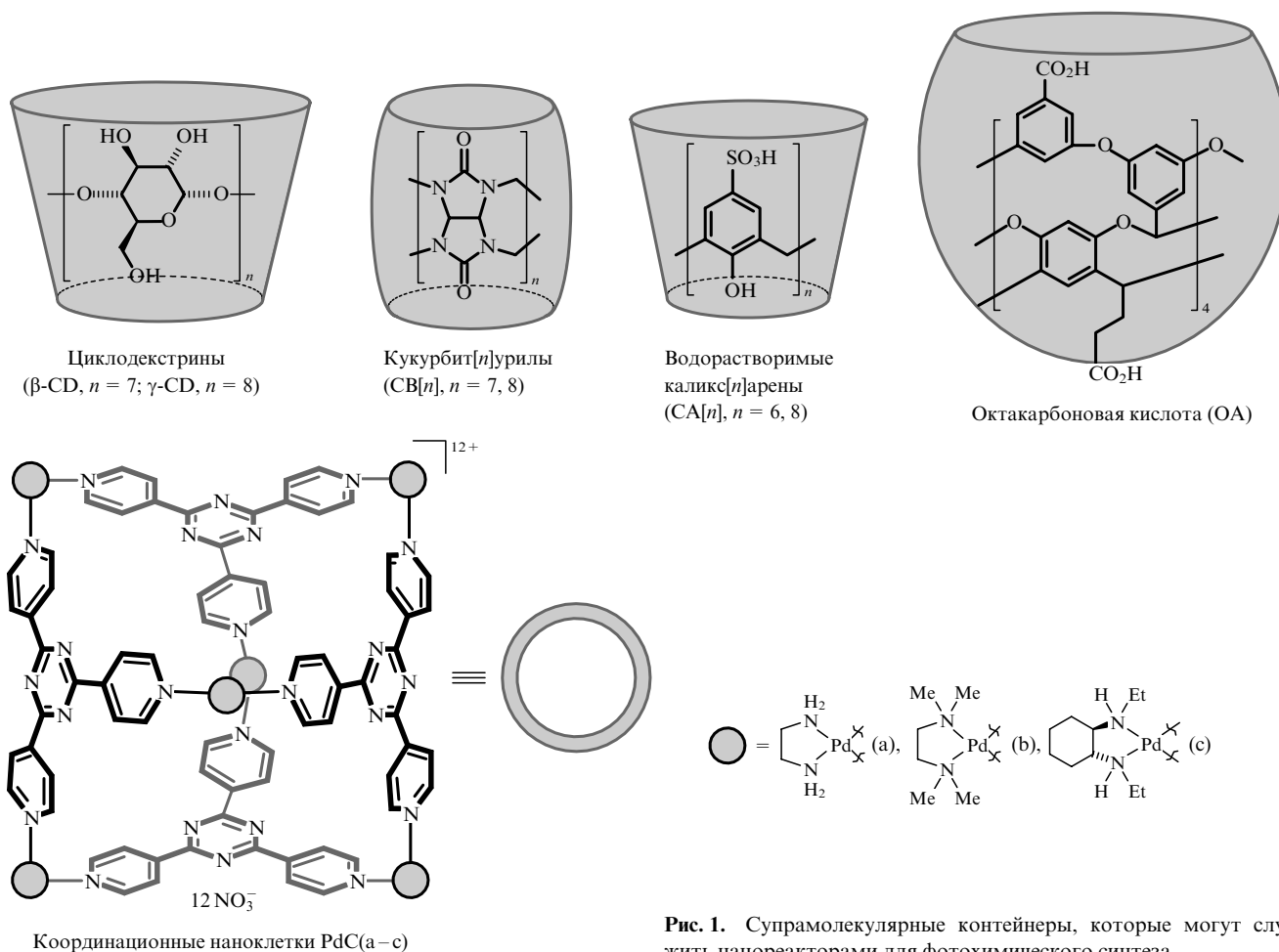
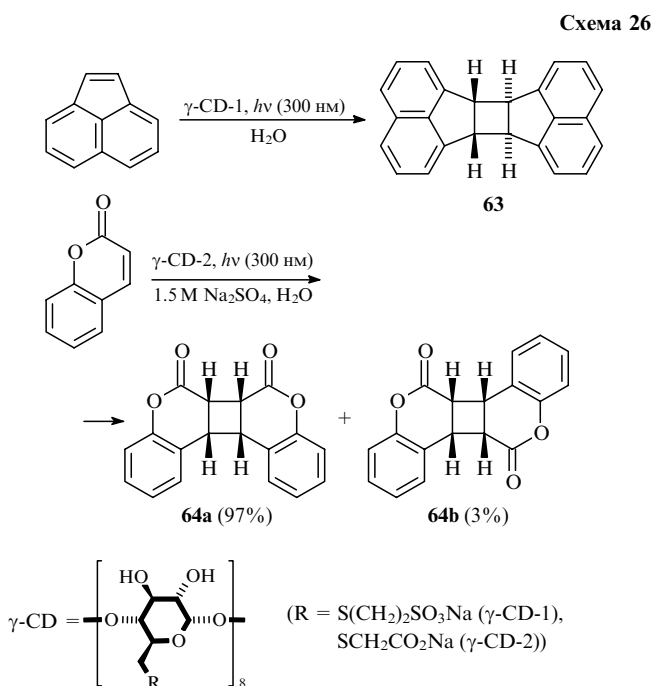


Рис. 1. Супрамолекулярные контейнеры, которые могут служить нанореакторами для фотохимического синтеза.

управления [2 + 2]-ФЦП аценафтилена,<sup>5,67</sup> кумарина,<sup>67</sup> траниласта (производного коричной кислоты),<sup>6,68</sup> стильбенов,<sup>69</sup> стильбазолиевых солей.<sup>70</sup>

Комплексы природных циклодекстринов с гидрофобными реагентами характеризуются низкой растворимостью в воде, что приводит к нежелательным гетерогенным реакционным условиям. Недавно были синтезированы гидрофильные тиоэфирные производные  $\gamma$ -CD, способные образовывать хорошо растворимые комплексы с различными ароматическими молекулами-«гостями».<sup>71</sup> Тиоэфиры  $\gamma$ -CD-1 и  $\gamma$ -CD-2 использовали для осуществления супрамолекулярного [2 + 2]-ФЦП аценафтилена и кумарина соответственно при контролируемых гомогенных условиях (схема 26).<sup>67</sup> Квантовые выходы фотодимеризации этих циклических неперделных соединений возрастали в 10 раз при образовании комплексов «гость–хозяин» состава 2 : 1. В случае аценафтилена супрамолекулярная фотореакция давала исключительно *анти*-циклоаддукт **63** с количественным выходом, что объясняется антипараллельной ориентацией двух гостевых молекул в полости  $\gamma$ -CD-1. В системе кумарин– $\gamma$ -CD-2 фотореакция приводила преимущественно к циклоаддукту *син*-«голова-к-голове» **64a**; циклоаддукт *син*-«голова-к-хвосту» **64b** получался с выходом лишь 3%.

Недавно наблюдали значительное ускорение [2 + 2]-ФЦП кумарина при комплексообразовании с модифицированным  $\beta$ -CD в неполярных растворителях.<sup>72</sup> Скорость фотореакции в бензоле и циклогексане достигала максимального значения при эквимольном соотношении рецептора и субстрата.

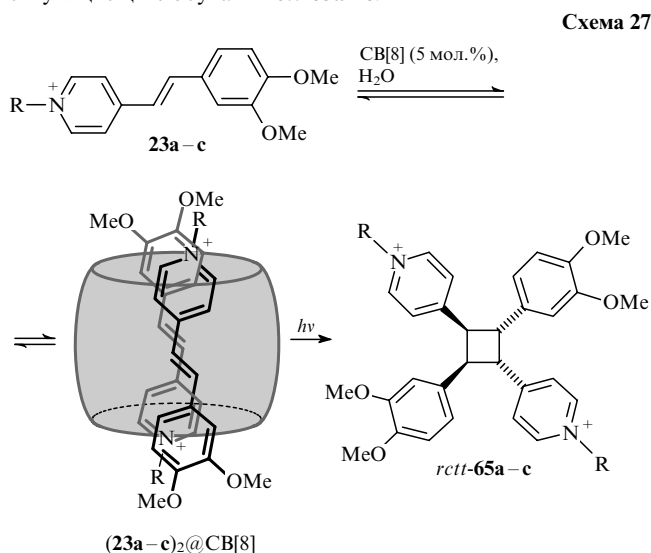


Предположительно, наблюдаемый эффект связан с образованием комплексов состава 2 : 2.

Кукурбитурилы — это синтетические циклические олигомеры, которые состоят из остатков гликолурилы, соединен-

ных двумя метиленовыми мостиками. Полость кукурбитурила является гидрофобной, а порталы образованы полярными карбонильными группами, что позволяет этим макроциклам связывать как полярные, так и неполярные органические молекулы в водных растворах.<sup>73,74</sup> По размерам полости кукурбитурилы аналогичны циклодекстринам с таким же числом мономерных звеньев. Олигомер СВ[8], способный, подобно  $\gamma$ -CD, образовывать комплексы включения «гость–хозяин» состава 2:1, использовали для управления [2+2]-ФЦП как гидрофобных, так и водорастворимых непредельных соединений.<sup>75–87</sup>

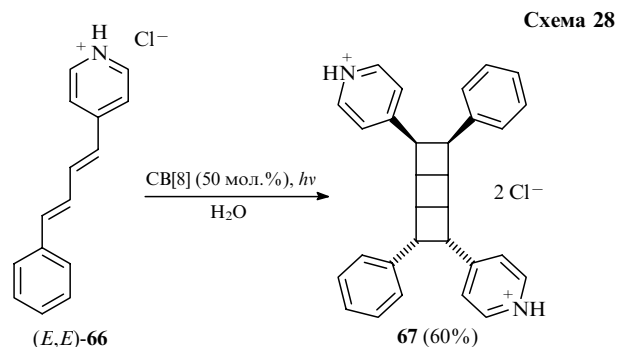
Благодаря уникальным рецепторным свойствам кавитанд СВ[8] может применяться в каталитических количествах в супрамолекулярном фотохимическом синтезе циклобутанов из непредельных соединений, которые не вступают в реакцию [2+2]-ФЦП в обычных условиях.<sup>84</sup> В цитируемой статье сообщается о влиянии СВ[7] и СВ[8] на фотохимию стироловых красителей **23** в водных растворах. В отсутствие кавитандов или в присутствии СВ[7] соединения **23** подвергались обратной *E-Z*-фотоизомеризации при облучении видимым светом. Добавление СВ[8] в небольших количествах (5 мол.%) инициировало стереоспецифическую реакцию [2+2]-ФЦП (схема 27). Продолжительное облучение приводило к полной конверсии красителей **23a–c** в соответствующие циклобутаны *rcbt-65a–c*.



R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> + 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (a), Et + ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (b), (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (c)

Недавно было изучено влияние СВ[7] и СВ[8] на фотохимию диена (*E,E*)-**66**.<sup>88</sup> Основными продуктами фотолиза соединения **66** в воде были *E,Z*-, *Z,E*- и *Z,Z*-изомеры (источник излучения — ртутная лампа среднего давления, фильтр — боросиликатное стекло). Суммарный выход фотоциклоаддуктов был незначительным. Добавление СВ[7] (100 мол.%) не оказывало принципиального влияния на распределение фотопродуктов. В то же время фотолиз соединения **66** в присутствии СВ[8] (50 мол.%) давал преимущественно [3]-ладдеран **67** (выход 60%) (схема 28). Соединение **67** получается в результате двух последовательных реакций [2+2]-ФЦП. Первая реакция, дающая циклобутан, вероятно всего, протекает в комплексах включения ((*E,E*)-**66**)<sub>2</sub>@CB[8]. Судя по структуре конечного фотопродукта, две гостевые молекулы в этих комплексах располагаются по принципу *син*-«голова-к-хвосту».

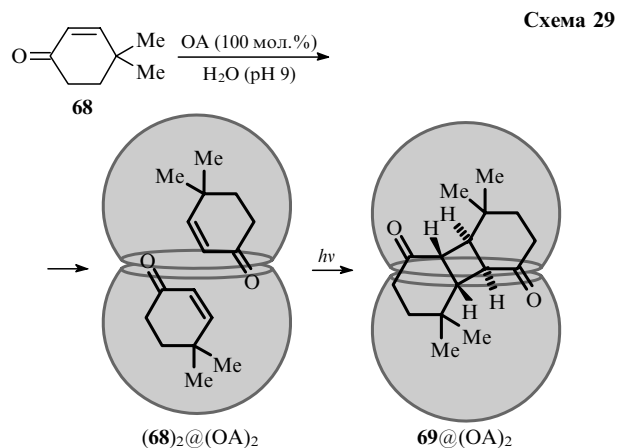
Применение каликсаренов<sup>89</sup> в качестве нанореакторов для управления [2+2]-ФЦП непредельных соединений в рас-



творе описано лишь в одной оригинальной статье<sup>90</sup>. Авторы изучили влияние водорастворимых каликсаренов СА[6] и СА[8] (см. рис. 1) на фотохимию нескольких протонированных стильбазолов. Добавление СА[6] или СА[8] в водные растворы стильбазолов активировало реакцию [2+2]-ФЦП, которая в каждом случае давала преимущественно циклоаддукт *анти*-«голова-к-хвосту». Содержание этого циклоаддукта в продуктах фотолиза варьировалось от 55 до 86% (по данным ЯМР при 50–60%-ной конверсии реагента). Наблюдаемый эффект приписан образованию комплексов включения «гость–хозяин» состава 2:1. Существенным недостатком каликсаренов по сравнению с кукурбитурилами является низкая устойчивость комплексов с гостевыми молекулами. Этот недостаток связан с конформационной гибкостью гидрофобной полости каликсаренов.

Октакарбоновая кислота (ОА, см. рис. 1) — это синтетический амфифильный кавитанд, имеющий глубокую гидрофобную полость и выпуклую гидрофильную поверхность.<sup>91</sup> Характерным свойством ОА является способность образовывать комплексы включения состава 2:2 с небольшими органическими молекулами (длиной < 1 нм) в слабощелочных водных растворах (рН ~ 9).<sup>92</sup> Комплекс состава 2:2 представляет собой капсулу, состоящую из двух молекул кавитанда, в которую заключены две гостевые молекулы. Кавитанд ОА с успехом использовали для управления реакциями [2+2]-ФЦП аценафтилена,<sup>93</sup> 4-метилстирола,<sup>94</sup> индена и 4,4-диметилциклогексена.<sup>95</sup>

На схеме 29 представлено стереоспецифическое [2+2]-ФЦП циклогексена **68**, индуцированное октакарбоновой кислотой.<sup>95</sup> Фотолиз соединения **68** (2 ммоль · л<sup>-1</sup>) в буферном водном растворе (рН 9) в присутствии ОА (2 ммоль · л<sup>-1</sup>) давал циклобутан **69** в виде единственного изомера. Облучение в тех же условиях, но в отсутствие кавитанда не приводило к каким-либо циклоаддуктам. Фотолиз неразбавленного жидкого циклогексена **68** давал смесь



циклоаддуктов *анти*-«голова-к-голове» и *анти*-«голова-к-хвосту» в соотношении 3 : 7. Селективность супрамолекулярной фотореакции объясняется образованием комплекса включения  $(\mathbf{68})_2@(\text{OA})_2$ , в котором гостевые молекулы располагаются по принципу *анти*-«голова-к-хвосту».

Интересно, что метилциннамат, инкапсулированный в ОА в виде комплекса состава 2 : 2, не подвергался [2 + 2]-ФЦП.<sup>95</sup> Более того, инкапсуляция затрудняла *E*–*Z*-фотоизомеризацию метилциннамата. В цитируемой статье сделан вывод о том, что взаимная ориентация и реакционная способность молекул, заключенных в капсулу, определяются доступным свободным пространством вокруг этих молекул.

Важно отметить, что октакарбоновая кислота характеризуется широкой полосой поглощения с максимумом около 280 нм и может работать как триплетный сенсibilизатор (энергия триплетного состояния ОА сравнима с таковой для ацетофенона).<sup>94</sup> Кроме того, она может выступать в роли донора электрона по отношению к возбужденным акцепторным молекулам.<sup>96</sup> Эти факты необходимо учитывать при интерпретации результатов фотохимических исследований комплексов с участием ОА.

Координационные наноклетки PdC(a–c) (см. рис. 1) — водорастворимые супрамолекулярные структуры, образующиеся путем самосборки четырех тридентатных лигандов и шести атомов Pd<sup>II</sup> (см.<sup>97</sup>). Они обладают большой гидрофобной полостью и четырьмя порталами, через которые могут проникать гостевые молекулы. Полости наноклеток в грубом приближении имеют сферическую форму.

Наноклетку PdC(a) применяли в качестве нанореактора для селективного фотохимического синтеза циклобутанов из аценафтиленов,<sup>98,99</sup> нафтохинонов,<sup>98</sup> кумаринов,<sup>100</sup> эфиров коричной кислоты.<sup>101</sup> Способность наноклеток PdC(a–c) образовывать комплексы включения состава 1 : 1 : 1 использовали для активации [2 + 2]-ФЦП непредельных соединений с инертными ароматическими молекулами.<sup>102–106</sup> Реакции кросс-циклоприсоединения внутри координационных нано-

клеток протекали с высокой регио- и стереоселективностью благодаря предопределенной взаимной ориентации инкапсулированных реагентов.

Наноклетка PdC(c) имеет хиральную полость, что обусловлено наличием периферийных хиральных центров.<sup>104</sup> Это свойство с успехом использовали для управления энантиоселективностью реакций кросс-[2 + 2]-ФЦП *N*-циклогексилмалеимида (**70**) с 3-метилфлуорантеном, 1*H*-циклопента[*l*]фенантеном и ацеантриленом (**71**).<sup>106</sup> На схеме 30 представлена фотореакция соединений **70** и **71** в полости PdC(c).

Фотолиз тройного комплекса  $(\mathbf{70} \cdot \mathbf{71})@PdC(c)$  в воде в течение 1 ч (источник излучения — ртутная лампа высокого давления) приводил к циклобутану **72** в виде единственного регио- и стереоизомера с выходом ~60% и энантиомерной чистотой ~44% (абсолютную конфигурацию энантиомеров не определяли).<sup>106</sup> Других фотопродуктов обнаружено не было.

Следует отметить, что координационные наноклетки поглощают УФ-свет с  $\lambda < 310$  нм, поэтому прямое возбуждение инкапсулированных реагентов, не имеющих полос поглощения в области  $> 310$  нм, практически невозможно. Кроме того, электронно-возбужденные наноклетки могут выступать в роли акцепторов электрона по отношению к гостевым молекулам.<sup>107</sup>

## VII. Заключение

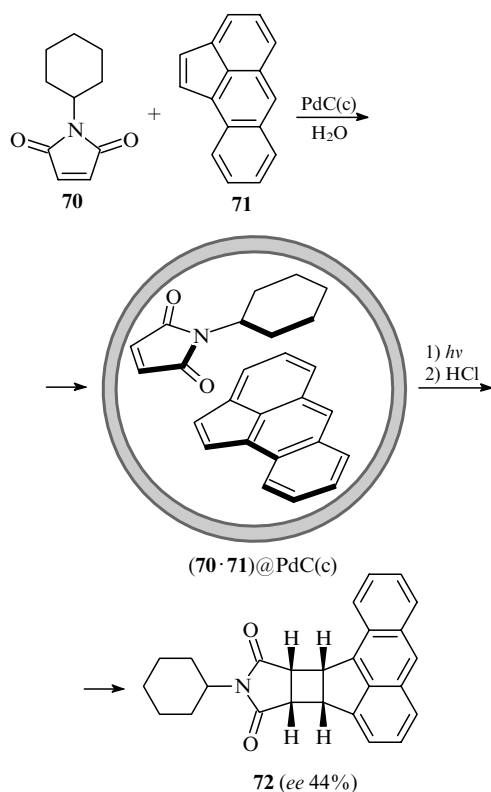
В заключение остановимся на преимуществах и недостатках супрамолекулярных методов, которые наиболее широко используются для управления реакциями [2 + 2]-ФЦП непредельных соединений в гомогенных растворах.

Катион-индуцированная самосборка непредельных соединений, модифицированных краун-эфиром, в димерные, псевдодимерные и сэндвичевые комплексы не только позволяет активировать реакции [2 + 2]-ФЦП, но также обеспечивает их стереоспецифичность даже в случае нециклических соединений, что обусловлено сравнительно сильными нековалентными взаимодействиями между реагентами. Однако этот подход работает преимущественно в органических растворителях, поскольку в воде комплексы краун-эфиров с большинством катионов характеризуются очень низкой устойчивостью. Другим недостатком является необходимость модифицирования реагентов лигандными группами.

Самосборка в димеры с помощью молекулярных шаблонов, имеющих участки для присоединения субстрата посредством водородных связей, не обеспечивает стереоспецифического синтеза циклобутанов из нециклических непредельных соединений в растворе по причине низкой устойчивости многокомпонентных комплексов. В то же время молекулярные шаблоны с успехом используются для управления [2 + 2]-ФЦП циклических непредельных соединений в органических растворителях. В частности, разработаны хиральные шаблоны, обеспечивающие высокую энантиоселективность реакций кросс-[2 + 2]-ФЦП с участием циклических непредельных соединений.

Управление реакциями [2 + 2]-ФЦП с помощью супрамолекулярных контейнеров может осуществляться в водных растворах без специального модифицирования реагентов. Однако, чтобы обеспечить надлежащую взаимную ориентацию реакционных связей и свободное пространство, достаточное для протекания фотореакции, необходим тщательный отбор реагентов по размерам и другим характеристикам. Недостатками супрамолекулярных контейнеров являются высокая стоимость, низкая растворимость в воде ( $\gamma$ -CD,

Схема 30



СВ[8]), экранирующее поглощение в УФ-области спектра (ОА, PdC(a–c)), трудности с выделением инкапсулированных фотопродуктов.

Следует отметить, что все достижения в этой области супрамолекулярной фотохимии относятся к реакциям алкенов и бута-1,3-диенов. Фактически отсутствуют примеры эффективного управления реакциями [2+2]-ФЦП других непереломных соединений, таких как алкины и аллены. Малоизученными проблемами являются управление реакциями кросс-ФЦП и ретро-ФЦП, использование анионных шаблонов и комбинированных супрамолекулярных подходов, осуществление целенаправленного синтеза циклоаддуктов, в том числе недоступных обычными методами структур (ладдеранов, циклофанов и др.). Можно надеяться, что дальнейший прогресс в дизайне и синтезе супрамолекулярных структур позволит решить эти важные задачи.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (с 2014 г., проект № 14-13-00076), Российского фонда фундаментальных исследований и Российской академии наук.

## Литература

1. *Supramolecular Photochemistry: Controlling Photochemical Processes*. (Eds V.Ramamurthy, Y.Inoue). Wiley, Hoboken, 2011
2. N.Hoffmann. *Chem. Rev.*, **108**, 1052 (2008)
3. T.Bach, J.P.Hehn. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 1000 (2011)
4. Y.Sonoda. *Molecules*, **16**, 119 (2011)
5. Z.Dong, Z.Zhen. *Chin. J. Org. Chem.*, **6**, 44 (1986)
6. F.Hirayama, T.Utsuki, K.Uekama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 887 (1991)
7. M.V.Alfimov, S.P.Gromov, O.B.Stanislavskii, E.N.Ushakov, O.A.Fedorova. *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, **42**, 1385 (1993) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 1449 (1993)]
8. P.Beak, J.M.Zeigler. *J. Org. Chem.*, **46**, 619 (1981)
9. T.Bach, H.Bergmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11525 (2000)
10. J.Svoboda, B.König. *Chem. Rev.*, **106**, 5413 (2006)
11. B.Bibal, C.Mongin, D.M.Bassani. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 4179 (2014)
12. A.V.Barzykin, M.A.Fox, E.N.Ushakov, O.B.Stanislavskii, S.P.Gromov, O.A.Fedorova, M.V.Alfimov. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6381 (1992)
13. E.N.Ushakov, S.P.Gromov, A.V.Buevich, I.I.Baskin, O.A.Fedorova, A.I.Vedernikov, M.V.Alfimov, B.Eliasson, U.Edlund. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 601 (1999)
14. S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, E.N.Ushakov, L.G.Kuz'mina, A.V.Feofanov, V.G.Avakyan, A.V.Churakov, Yu.S.Alaverdyan, E.V.Malysheva, M.V.Alfimov, J.A.K.Howard, B.Eliasson, U.G.Edlund. *Helv. Chim. Acta*, **85**, 60 (2002)
15. D.G.Amirisakis, A.M.Elizarov, M.A.Garcia-Garibay, P.T.Glink, J.F.Stoddart, A.J.P.White, D.J.Williams. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 1126 (2003)
16. S.P.Gromov, N.A.Lobova, A.I.Vedernikov, L.G.Kuz'mina, J.A.K.Howard, M.V.Alfimov. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **58**, 1211 (2009) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 1179 (2009)]
17. S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, N.A.Lobova, L.G.Kuz'mina, S.N.Dmitrieva, Yu.A.Strelenko, J.A.K.Howard. *J. Org. Chem.*, **79**, 11416 (2014)
18. S.P.Gromov. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **57**, 1325 (2008) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 1299 (2008)]
19. E.N.Ushakov, M.V.Alfimov, S.P.Gromov. *Russ. Chem. Rev.*, **77**, 39 (2008) [*Успехи химии*, **77**, 39 (2008)]
20. E.N.Ushakov, M.V.Alfimov, S.P.Gromov. *Macroheterocycles*, **3**, 189 (2010)
21. S.P.Gromov, O.A.Fedorova, E.N.Ushakov, A.V.Buevich, M.V.Alfimov. *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, **44**, 2131 (1995) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 2225 (1995)]
22. S.P.Gromov, E.N.Ushakov, O.A.Fedorova, A.V.Buevich, M.V.Alfimov. *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, **45**, 654 (1996) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 693 (1996)]
23. S.P.Gromov, O.A.Fedorova, E.N.Ushakov, I.I.Baskin, A.V.Lindeman, E.V.Malysheva, T.A.Balashova, A.S.Arsen'ev, M.V.Alfimov. *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, **47**, 97 (1998) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 99 (1998)]
24. O.A.Fedorova, Yu.V.Fedorov, A.I.Vedernikov, S.P.Gromov, O.V.Yescheulova, M.V.Alfimov, M.Woerner, S.Bossmann, A.Braun, J.Saltiel. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 6213 (2002)
25. S.P.Gromov, E.N.Ushakov, O.A.Fedorova, I.I.Baskin, A.V.Buevich, E.N.Andryukhina, M.V.Alfimov, D.Johnels, U.G.Edlund, J.K.Whitecell, M.A.Fox. *J. Org. Chem.*, **68**, 6115 (2003)
26. E.N.Ushakov, A.I.Vedernikov, M.V.Alfimov, S.P.Gromov. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **10**, 15 (2011)
27. C.J.Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 386 (1970)
28. S.P.Gromov, O.A.Fedorova, E.N.Ushakov, A.V.Buevich, I.I.Baskin, Yu.V.Pershina, B.Eliasson, U.Edlund, M.V.Alfimov. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1323 (1999)
29. S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, Yu.V.Fedorov, O.A.Fedorova, E.N.Andryukhina, N.E.Shepel', Yu.A.Strelenko, D.Johnels, U.Edlund, J.Saltiel, M.V.Alfimov. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **54**, 1569 (2005) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 1524 (2005)]
30. S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, N.A.Lobova, L.G.Kuz'mina, S.S.Basok, Yu.A.Strelenko, M.V.Alfimov, J.A.K.Howard. *New J. Chem.*, **35**, 724 (2011)
31. Yu.V.Fedorov, O.A.Fedorova, N.E.Shepel', S.P.Gromov, M.V.Alfimov, L.G.Kuz'mina, J.A.K.Howard, J.Saltiel. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **54**, 2119 (2005) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 2056 (2005)]
32. B.Strehmel, K.B.Henbest, A.M.Sarker, J.H.Malpert, D.Y.Chen, M.A.J.Rodgers, D.C.Neckers. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **1**, 107 (2001)
33. S.Fery-Forgues, F.Al-Ali. *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.*, **5**, 139 (2004)
34. A.I.Vedernikov, E.N.Ushakov, N.A.Lobova, A.A.Kiselev, M.V.Alfimov, S.P.Gromov. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **54**, 666 (2005) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 656 (2005)]
35. A.I.Vedernikov, N.A.Lobova, E.N.Ushakov, M.V.Alfimov, S.P.Gromov. *Mendeleev Commun.*, 173 (2005)
36. S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, L.G.Kuz'mina, N.A.Lobova, S.S.Basok, Yu.A.Strelenko, M.V.Alfimov. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **58**, 108 (2009) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 108 (2009)]
37. S.Shinkai, T.Yoshida, K.Miyazaki, O.Manabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1819 (1987)
38. A.I.Vedernikov, S.K.Sazonov, P.S.Loginov, N.A.Lobova, M.V.Alfimov, S.P.Gromov. *Mendeleev Commun.*, **17**, 29 (2007)
39. A.I.Vedernikov, S.K.Sazonov, L.G.Kuz'mina, J.A.K.Howard, M.V.Alfimov, S.P.Gromov. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **58**, 1955 (2009) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 1893 (2009)]
40. S.P.Gromov, E.N.Ushakov, A.I.Vedernikov, N.A.Lobova, M.V.Alfimov, Yu.A.Strelenko, J.K.Whitecell, M.A.Fox. *Org. Lett.*, **1**, 1697 (1999)
41. E.N.Ushakov, S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, E.V.Malysheva, A.A.Botsmanova, M.V.Alfimov, B.Eliasson, U.G.Edlund, J.K.Whitecell, M.A.Fox. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2020 (2002)
42. S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, E.N.Ushakov, N.A.Lobova, A.A.Botsmanova, L.G.Kuz'mina, A.V.Churakov, Yu.A.Strelenko, M.V.Alfimov, J.A.K.Howard, D.Johnels, U.G.Edlund. *New J. Chem.*, **29**, 881 (2005)
43. A.I.Vedernikov, L.G.Kuz'mina, N.A.Lobova, E.N.Ushakov, J.A.K.Howard, M.V.Alfimov, S.P.Gromov. *Mendeleev Commun.*, **17**, 151 (2007)
44. E.N.Ushakov, V.A.Nadtochenko, S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, N.A.Lobova, M.V.Alfimov, F.E.Gostev, A.N.Petrukhin, O.M.Sarkisov. *Chem. Phys.*, **298**, 251 (2004)

45. R.Vilar. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 1460 (2003)
46. Y.Kato, S.Nishizawa, N.Teramae. *Org. Lett.*, **4**, 4407 (2002)
47. K.Mori, O.Murai, S.Hashimoto, Y.Nakamura. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 8523 (1996)
48. L.R.MacGillivray. *J. Org. Chem.*, **73**, 3311 (2008)
49. X.Gao, T.Friščić, L.R.MacGillivray. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 232 (2004)
50. T.R.Kelly, C.Zhao, G.J.Bridger. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3744 (1989)
51. T.R.Kelly, G.J.Bridger, C.Zhao. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8024 (1990)
52. D.M.Bassani, V.Darcos, S.Mahony, J.-P.Desvergne. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8795 (2000)
53. D.M.Bassani, X.Sallenave, V.Darcos, J.-P.Desvergne. *Chem. Commun.*, 1446 (2001)
54. V.Darcos, K.Griffith, X.Sallenave, J.-P.Desvergne, C.Guyard-Duhayon, B.Hasenknopf, D.M.Bassani. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2**, 1152 (2003)
55. W.G.Skene, E.Couzigné, J.-M.Lehn. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 5560 (2003)
56. W.G.Skene, V.Berl, H.Risler, R.Khoury, J.-M.Lehn. *Org. Biomol. Chem.*, **4**, 3652 (2006)
57. S.C.Coote, T.Bach. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 14948 (2013)
58. F.Mayr, C.Wiegand, T.Bach. *Chem. Commun.*, **50**, 3353 (2014)
59. Y.Yanagisawa, Y.Nishiyama, H.Tanimoto, T.Morimoto, K.Kakiuchi. *Tetrahedron Lett.*, **55**, 2123 (2014)
60. K.Tanaka, T.Fujiwara. *Org. Lett.*, **7**, 1501 (2005)
61. Y.V.Pol, R.Suau, E.Perez-Inestrosa, D.M.Bassani. *Chem. Commun.*, 1270 (2004)
62. O.Fedorova, Yu.V.Fedorov, E.Gulakova, N.Schepel, M.Alfimov, U.Goli, J.Saltiel. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **6**, 1097 (2007)
63. J.M.Rivera, D.Silva-Brenes. *Org. Lett.*, **15**, 2350 (2013)
64. V.Ramamurthy, A.Parthasarathy. *Isr. J. Chem.*, **51**, 817 (2011)
65. N.Vallavolu, J.Sivaguru. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 4084 (2014)
66. J.Szejtli. *Chem. Rev.*, **98**, 1743 (1998)
67. H.M.Wang, G.Wenz. *Beilstein J. Org. Chem.*, **9**, 1858 (2013)
68. T.Utsuki, F.Hirayama, K.Uekama. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 109 (1993)
69. W.Herrmann, S.Wehrle, G.Wenz. *Chem. Commun.*, 1709 (1997)
70. R.Kaliappan, M.V.S.N.Maddipatla, L.S.Kaanumalle, V.Ramamurthy. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **6**, 737 (2007)
71. H.M.Wang, G.Wenz. *Chem. – Asian J.*, **6**, 2390 (2011)
72. H.Asahara, T.Iwamoto, T.Kida, M.Akashi. *Tetrahedron Lett.*, **54**, 688 (2013)
73. J.W.Lee, S.Samal, N.Selvapalam, H.-J.Kim, K.Kim. *Acc. Chem. Res.*, **36**, 621 (2003)
74. K.I.Assaf, W.M.Nau. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 394 (2015)
75. S.Y.Jon, Y.H.Ko, S.H.Park, H.-J.Kim, K.Kim. *Chem. Commun.*, 1938 (2001)
76. M.Pattabiraman, A.Natarajan, R.Kaliappan, J.T.Mague, V.Ramamurthy. *Chem. Commun.*, 4542 (2005)
77. M.Pattabiraman, A.Natarajan, L.S.Kaanumalle, V.Ramamurthy. *Org. Lett.*, **7**, 529 (2005)
78. M.Pattabiraman, L.S.Kaanumalle, A.Natarajan, V.Ramamurthy. *Langmuir*, **22**, 7605 (2006)
79. T.V.Mitkina, D.Yu.Naumov, N.V.Kurat'eva, O.A.Gerasko, V.P.Fedin. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **55**, 26 (2006) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 25 (2006)]
80. M.V.S.N.Maddipatla, L.S.Kaanumalle, A.Natarajan, M.Pattabiraman, V.Ramamurthy. *Langmuir*, **23**, 7545 (2007)
81. N.Barooah, B.C.Pemberton, A.C.Johnson, J.Sivaguru. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **7**, 1473 (2008)
82. N.Barooah, B.C.Pemberton, J.Sivaguru. *Org. Lett.*, **10**, 3339 (2008)
83. B.C.Pemberton, N.Barooah, D.K.Srivatsava, J.Sivaguru. *Chem. Commun.*, **46**, 225 (2010)
84. S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, L.G.Kuz'mina, D.V.Kondratuk, S.K.Sazonov, Yu.A.Strelenko, M.V.Alfimov, J.A.K.Howard. *Eur. J. Org. Chem.*, 2587 (2010)
85. B.C.Pemberton, R.K.Singh, A.C.Johnson, S.Jockusch, J.P.Da Silva, A.Ugrinov, N.J.Turro, D.K.Srivastava, J.Sivaguru. *Chem. Commun.*, **47**, 6323 (2011)
86. A.Nakamura, H.Irie, S.Hara, M.Sugawara, S.Yamada. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **10**, 1496 (2011)
87. D.A.Ivanov, N.Kh.Petrov, M.V.Alfimov, A.I.Vedernikov, S.P.Gromov. *High Energy Chem.*, **48**, 253 (2014) [*Химия высоких энергий*, **48**, 295 (2014)]
88. M.V.S.N.Maddipatla, M.Pattabiraman, A.Natarajan, K.Srivastav, J.T.Mague, V.Ramamurthy. *Org. Biomol. Chem.*, **10**, 9219 (2012)
89. C.D.Gutsche. *Calixarenes Revisited*. Royal Society of Chemistry, London, 1998
90. R.Kaliappan, L.S.Kaanumalle, A.Natarajan, V.Ramamurthy. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5**, 925 (2006)
91. C.L.D.Gibb, B.C.Gibb. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 11408 (2004)
92. N.Jayaraj, Y.Zhao, A.Parthasarathy, M.Porel, R.S.H.Liu, V.Ramamurthy. *Langmuir*, **25**, 10575 (2009)
93. L.S.Kaanumalle, V.Ramamurthy. *Chem. Commun.*, 1062 (2007)
94. A.Parthasarathy, L.S.Kaanumalle, V.Ramamurthy. *Org. Lett.*, **9**, 5059 (2007)
95. A.Parthasarathy, S.R.Samanta, V.Ramamurthy. *Res. Chem. Intermed.*, **39**, 73 (2013)
96. P.Jagadesan, B.Mondal, A.Parthasarathy, V.J.Rao, V.Ramamurthy. *Org. Lett.*, **15**, 1326 (2013)
97. M.Fujita, D.Oguro, M.Miyazawa, H.Oka, K.Yamaguchi, K.Ogura. *Nature (London)*, **378**, 469 (1995)
98. M.Yoshizawa, Y.Takeyama, T.Kusukawa, M.Fujita. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1347 (2002)
99. S.Karthikeyan, V.Ramamurthy. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 4495 (2005)
100. S.Karthikeyan, V.Ramamurthy. *J. Org. Chem.*, **71**, 6409 (2006)
101. S.Karthikeyan, V.Ramamurthy. *J. Org. Chem.*, **72**, 452 (2007)
102. M.Yoshizawa, Y.Takeyama, T.Okano, M.Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3243 (2003)
103. Y.Nishioka, T.Yamaguchi, M.Yoshizawa, M.Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7000 (2007)
104. Y.Nishioka, T.Yamaguchi, M.Kawano, M.Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8160 (2008)
105. S.Horiuchi, Y.Nishioka, T.Murase, M.Fujita. *Chem. Commun.*, **46**, 3460 (2010)
106. T.Murase, S.Peschard, S.Horiuchi, Y.Nishioka, M.Fujita. *Supramol. Chem.*, **23**, 199 (2011)
107. T.Murase, Y.Nishijima, M.Fujita. *Chem. – Asian J.*, **7**, 826 (2012)