КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2019, том 64, № 5, с. 677–700

ОБЗОРЫ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ТОПОХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ [2 + 2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С СОХРАНЕНИЕМ МОНОКРИСТАЛЛА

© 2019 г.
Л. Г. Кузьмина[1,*], А. И. Ведерников[1,2], С. П. Громов[1,2], М. В. Алфимов[1,2]

[1]*Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия*

[2]*Центр фотохимии РАН, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия*

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

Поступила в редакцию 21.06.2018 г.
После доработки 28.06.2018 г.
Принята к публикации 29.07.2018 г.

На основе результатов собственных исследований разработан подход к изучению топохимических реакций [2 + 2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) непредельных соединений, идущих в кристалле как с сохранением, так и с разрушением монокристалла под действием видимого света. Выявлены основные кристаллические упаковки, благоприятные для прохождения фотореакции в кристалле. Установлены условия осуществимости реакции ФЦП с сохранением монокристалла. Изучены факторы, повышающие вероятность осуществления в кристалле упаковочных мотивов, благоприятных для данной реакции, путем химической модификации структурных единиц. Получено объяснение необычного осуществления прямой и обратной (под действием УФ-излучения) фотореакций, идущих в одном и том же монокристаллическом образце.

DOI: 10.1134/S0023476119050126

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Кристаллохимический анализ структур этиленовых соединений, способных к реакции ФЦП в монокристаллах

1.1. Два подхода к изучению реакции ФЦП

2.1. Возможные кристаллические упаковки плоских сопряженных непредельных молекулярных систем

3.1. Выбор молекулярных систем для проведения реакции ФЦП в кристалле

4.1. Возможная симметрия стопок сопряженных непредельных молекул

5.1. Факторы, влияющие на осуществимость ФЦП в кристаллах

6.1. Влияние природы аниона на осуществимость ФЦП стириловых красителей

7.1. Полиморфизм стириловых красителей и реакции ФЦП

8.1. Влияние усиления π ··· π-стэкинг взаимодействия на ФЦП

9.1. Увеличение вероятности формирования в кристаллах стирилгетероциклов благоприятных упаковок

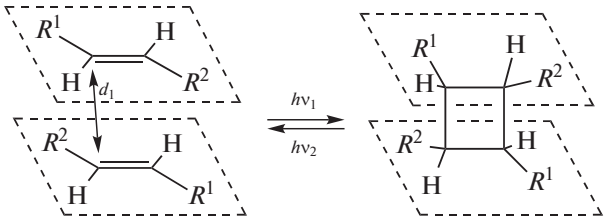
10.1. "Педальная" неупорядоченность этиленовых соединений и ее влияние на ФЦП

11.1. Осуществимость в кристалле реакции *ретро*-ФЦП

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Многие этиленовые соединения при их облучении ультрафиолетовым или видимым светом способны вступать в реакцию [2 + 2]-фотоциклоприсоединения (**ФЦП**), которая заключается в одновременном образовании двух σ-связей C–C и приводит к получению производных циклобутана:



Реакция ФЦП, интенсивно исследовавшаяся с момента ее открытия в начале прошлого века [1], до настоящего времени вызывает большой интерес [1–34].

Эта реакция является одной из важнейших реакций фотохимии, поскольку в результате нее можно получить замещенные производные цик-

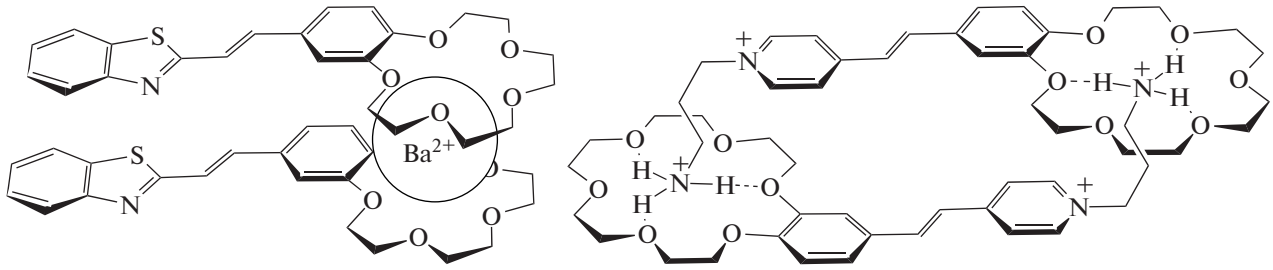


Рис. 1. Строение двух предорганизованных для ФЦП комплексов непредельных молекул.

лобутана, которые иными способами труднодоступны. Исследование реакции ФЦП важно для синтетической химии, для понимания химических процессов, происходящих в живой природе и лежащих в основе таких явлений как фотосинтез, фототаксис, зрение. Реакция ФЦП также имеет перспективу использования в материаловедении при создании новых систем оптической записи и хранения информации. Некоторые природные соединения с фрагментом циклобутана, которые проявляют фармацевтические свойства, можно синтезировать с использованием реакции ФЦП [35].

Реакция ФЦП имеет ряд характерных особенностей. Она относится к термически запрещенным процессам. Эта реакция фотохимически обратима: при облучении циклобутанового продукта более коротковолновым излучением он распадается на исходные компоненты. Обычно реакция ФЦП инициируется светом видимого диапазона или ближней УФ-области (340–430 нм), а обратная ей реакция (*ретро*-ФЦП) – более коротковолновым излучением (220–270 нм). Реакция ФЦП в растворе, как правило, не является регио- и стереоселективной.

Ранее было установлено, что для осуществления реакции ФЦП необходима определенная предорганизация структурных единиц, при которой фрагменты C=C двух молекул должны располагаться параллельно на расстоянии *d*, не превышающем ~4.2 Å в твердой фазе (критерий Шмидта [1]) и до 10 Å в растворе.

Реакция ФЦП может идти как в растворе, так и в твердой фазе, включая монокристалл. Поэтому ее можно исследовать в растворе методом ЯМР ^{1}H-спектроскопии, а в монокристалле методом рентгеноструктурного анализа (**РСА**). Во многих случаях монокристалл в ходе ФЦП разрушается, переходя либо в аморфный порошок, либо в стеклообразное состояние. Но иногда эта реакция идет с сохранением монокристалла. Причины разрушения или сохранения монокристалла не всегда ясны, но в ряде случаев они становятся очевидными из анализа особенностей кристаллической упаковки исходного соединения.

Изучение процессов ФЦП ↔ *ретро*-ФЦП в монокристалле, не сопровождающихся его разрушением, представляет особый интерес, поскольку кристалл позволяет проводить процесс “туда–обратно” кристаллографически нелимитированное количество раз, что важно для создания систем оптической записи и хранения информации.

В настоящем обзоре обобщены результаты собственных рентгеноструктурных исследований реакции ФЦП, идущей в кристалле, и анализируются возможности ее прохождения без разрушения монокристалла.

1. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУР ЭТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СПОСОБНЫХ К РЕАКЦИИ ФЦП В МОНОКРИСТАЛЛАХ

1.1. Два подхода к изучению реакции ФЦП

Для осуществления реакции ФЦП первоочередной задачей является априорное создание “предорганизованного димера”, для чего существуют два подхода.

Первый подход состоит в супрамолекулярном дизайне, т.е. создании условий для возникновения *в растворе* “предорганизованного димера” за счет способности непредельных молекул димеризоваться в результате разного рода взаимодействий – ион-дипольных, образования водородных связей и т.д. [36–41]. Примерами такого подхода служат системы, изображенные на рис. 1.

Супрамолекулярный дизайн состоит во введении в исходную молекулу непредельного соединения или только краун-эфирного фрагмента (слева), или еще и короткой алкильной цепи, несущей на конце функциональную группу, такую как, например, аммониоалкильный заместитель при атоме N гетероциклического остатка (справа). Тогда в растворе формируется либо димерный комплекс за счет двух наборов водородных связей (справа), либо сэндвичевый комплекс при введении в раствор крупного катиона металла M^{2+} за счет ион-дипольных взаимодействий M^{2+} с двумя краун-эфирными фрагментами (слева). В этих двух случаях в результате реакции ФЦП

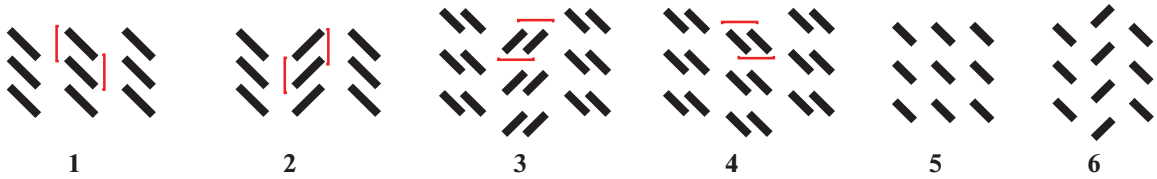


Рис. 2. Канонические типы кристаллических упаковок плоских сопряженных непредельных молекул; отрезки изображают боковые проекции плоских сопряженных непредельных молекул, скобки показывают параллельные димерные пары.

образуются разные изомеры производных циклобутана, поскольку димер имеет разные организации – либо “голова-к-голове”, либо “голова-к-хвосту”.

Еще одним вариантом этого подхода является включение пары этиленовых молекул в полость кавитанда – кукурбитурила, циклодекстрина, каликсарена [42–47].

Вторым подходом является *кристаллическая инженерия*. В основу этого подхода положено предположение, что сама кристаллическая упаковка предорганизует исходные непредельные молекулы нужным для ФЦП образом. Этот подход применим к исследованию твердотельного ФЦП. При таком подходе возникают следующие вопросы:

– сколько вообще упаковочных мотивов может существовать для плоских непредельных молекулярных систем и каков вид благоприятных для ФЦП упаковочных мотивов кристалла;

– можно ли управлять выбором нужной упаковки;

– можно ли добиться такой предорганизации молекул, которая привела бы в результате реакции ФЦП к разным изомерам производных циклобутана;

– какие симметрические операции создают разные варианты предорганизации?

Успешная реализация второго подхода позволяет исключить сложный многостадийный синтез, а потому исследовать значительно бóльшую группу легко синтезируемых соединений, провести систематическое изучение топохимических процессов и на основе полученных знаний попытаться осуществить в монокристалле как прямую реакцию ФЦП при облучении исходных монокристаллов видимым светом, так и обратную ей реакцию (*ретро*-ФЦП) при УФ-облучении монокристаллов полученных производных циклобутана. Отметим, что обе реакции в одном монокристалле никому ранее наблюдать не удавалось. Использование монокристаллов для последовательного проведения в них прямой и обратной фотохимических реакций представляется актуальным, так как (1) кристаллическая решетка удерживает компоненты обеих реакций в определенных положениях, поэтому обе реакции могут происходить в кристалле кристаллографически нелимитированное количество раз и (2) любой, даже очень маленький, монокристалл может представлять собой готовое устройство.

Идея осуществления топохимического контроля реакции ФЦП в кристалле и возможности образования циклобутанового производного при разных способах взаимного расположения этиленовых структурных единиц в кристалле была сформулирована еще в 1984 г. [48]. Дальнейшее развитие этой идеи стало возможным лишь в более позднее время – после 1995 г., поскольку именно на этот период пришлись бурное развитие метода РСА и одновременно создание обширной базы структурных данных.

2.1. Возможные кристаллические упаковки плоских сопряженных непредельных молекулярных систем

Первый этап работы состоял в анализе большого количества кристаллических упаковок плоских непредельных молекул по данным Кембриджской базы структурных данных (**КБСД**) [49]. В результате были установлены следующие шесть канонических структур, характерных для этих соединений (рис. 2):

Упаковки **1** и **2** являются параллельно-стопочной и паркетно-стопочной, **3** и **4** – паркетно-димерной и параллельно-димерной, **5** и **6** – лестничной и паркетной соответственно. Упаковки **1**, **4**, **5** (а также **2**, **3**, **6**) генетически связаны между собой. Упаковка **5** (**6**) может быть получена из упаковки **1** (**2**) путем сдвига молекул в стопках в параллельных плоскостях до прекращения их взаимного проектирования, а упаковка **4** (**3**) может быть получена из упаковки **1** (**2**) путем аналогичного сдвига не одной, а пар молекул.

Только упаковки типа **1**, **2**, **3** и **4** могут поддерживать предорганизованную димерную пару; упаковки **5** и **6** несовместимы с реакцией ФЦП в кристалле. Формированием упаковок **1**–**4** управляют слабые направленные $\pi \cdots \pi$-взаимодействия (стэкинг-взаимодействия) между сопряженными непредельными молекулами, тогда как формирование упаковок **5** и **6** обусловлено действием сла-

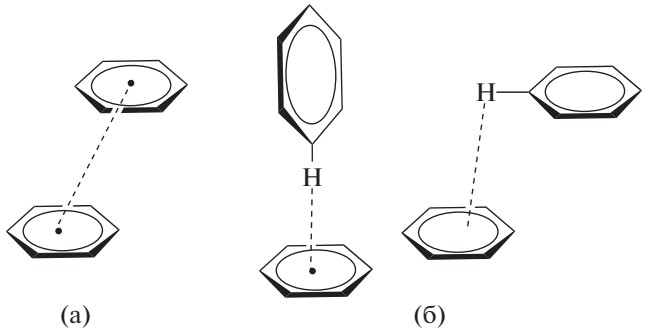


Рис. 3. Геометрия слабых направленных стэкинг-взаимодействий (а) и С–Н ··· π-система (б).

бых направленных взаимодействий типа С–Н ··· π-система [50]. Первое из взаимодействий требует параллельного или параллельно-сдвинутого, а второе – Т-образного расположения молекул или параллельно-сдвинутого до отсутствия взаимного проектирования плоских сопряженных непредельных молекул (рис. 3).

Использование молекул с преобладанием стэкинг-взаимодействий приводит к возникновению стопочной, а молекул с преобладанием взаимодействий С–Н ··· π-система – к паркетной и лестничной архитектурам. Эти два взаимодействия близки по энергии, поэтому небольшая модификация молекул с преобладанием взаимодействий С–Н ··· π-система в кристалле, например введение гетероцикла вместо бензольного кольца, или π-заместителей, может привести к иной кристаллической упаковке модифицированных молекул, в которой начинают преобладать стэкинг-взаимодействия. При равенстве энергий двух взаимодействий могут возникать стэкинго-во-димерные архитектуры. Таким образом, второй подход может также включать в себя элементы молекулярного дизайна.

3.1. Выбор молекулярных систем для проведения реакции ФЦП в кристалле

Для получения в кристалле предорганизованных к ФЦП димерных пар со сближенным расположением этиленовых фрагментов необходимо, чтобы геометрический центр сопряженного фрагмента непредельных молекул приблизительно приходился на этиленовый фрагмент. Тогда максимальное перекрывание π-систем двух молекул, расположенных в параллельных плоскостях, что важно для протекания ФЦП, будет достигаться при сближенном расположении их этиленовых фрагментов. Такому условию удовлетворяют молекулы стильбенов *Ar*–CH=CH–*Ar* (**СТ**), винилогов виологенов *R*–*Het*$^+$–CH=CH–*Het*$^+$–*R* 2*X*$^-$ (**ВВ**), стириловых красителей *R*–*Het*$^+$–CH=CH–*Ar X*$^-$ (**СК**), нейтральных стирилгетероциклов *Het*–CH=CH–*Ar* (**СГ**) и бутадиенильных красителей *R*–*Het*$^+$–CH=CH–CH=CH–*Ar X*$^-$ (**БК**) (*Het* – азотсодержащий гетероароматический остаток, *Ar* – арильный остаток, *X* – противоион). Перечисленные соединения исследованы со всевозможными комбинациями структурных фрагментов (рис. 4).

Эти соединения сравнительно легко синтезировать в широком ассортименте, их спектраль-

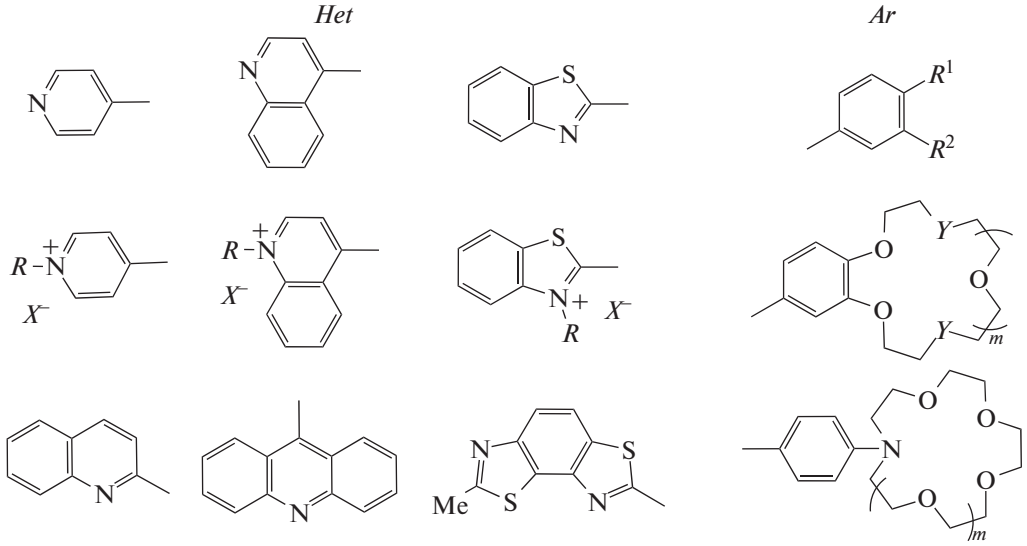


Рис. 4. Формулы структурных фрагментов стириловых красителей, стирилгетероциклов и противоионов стириловых красителей: $X = ClO_4$, I, Br, BF_4, PF_6, B*Ph*$_4$, *Ts*O, *Pic*; $R = Alk$, $(CH_2)_nNH_3^+$, $(CH_2)_nSO_3^-$ (n = 2, 3, 6); R^1 и R^2 – различные комбинации заместителей H, OMe, SMe, NMe_2, Cl, NO_2, N^+Me_2Et; Y = O, S; m = 0–2.

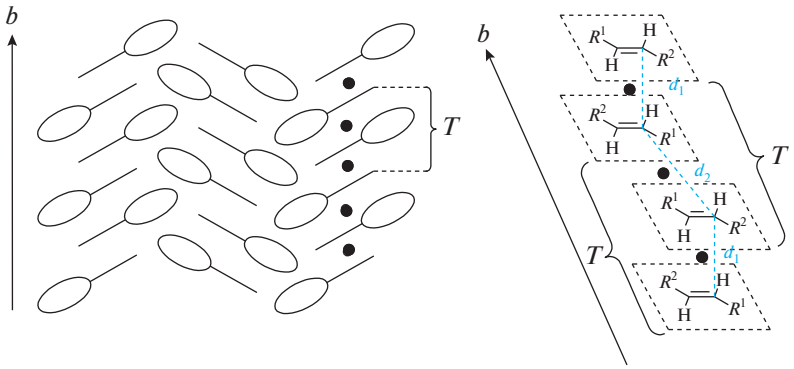


Рис. 5. Два способа представления взаимного расположения молекулярных катионов СК в кристаллах со стопочной архитектурой; катионы в СК представлены линиями и овалами, *T* – трансляция вдоль оси кристалла, черные кружки между плоскостями катионов – центры симметрии.

ные характеристики легко варьируются изменением типа гетероциклического остатка и природы заместителей в арильном остатке. В ходе ФЦП хромофор непредельного соединения разрушается, поэтому значительно изменяются спектральные характеристики вещества, включая окраску, что является одним из необходимых свойств фотопереключаемых материалов.

Непредельные соединения СТ и ВВ оказались бесперспективными с точки зрения осуществимости в их кристаллах реакции ФЦП, поскольку в них реализуются исключительно лестничный или паркетный упаковочные мотивы **5** и **6** (рис. 2), в которых отсутствует взаимное проектирование плоских сопряженных фрагментов [51–58]. Более благоприятная ситуация в кристаллах соединений СК [42, 59–77], СГ [67, 78–88] и БК [89–93].

Методом РСА определены кристаллические структуры несольватированных форм СК, СГ и их сольватов с различными малыми молекулами. Для тех из них, в кристаллических упаковках которых обнаружено благоприятное для ФЦП взаимное расположение структурных единиц, проведено облучение видимым светом отснятых монокристаллов и повторное рентгеноструктурное исследование образовавшихся в тех же монокристаллах продуктов реакции ФЦП – производных циклобутана.

В кристаллах СК и БК реализуются почти исключительно стопочные упаковки (**1** и **2** на рис. 2), в основном благоприятные для ФЦП, а в СГ – остальные четыре, но только две из них (**3** и **4**) благоприятны для ФЦП. Таким образом, общая проблема непредсказуемости кристаллических упаковок органических соединений в случае СК, СГ и БК решается как следствие правильного выбора объектов исследования.

4.1. Возможная симметрия стопок сопряженных непредельных молекул

В большинстве случаев (~80%) в кристаллах СК с упаковками типов **1** и **2** (рис. 2) реализуются центросимметричные стопочные упаковочные мотивы с взаимным расположением несимметрично-замещенных непредельных молекул по типу “голова-к-хвосту” (рис. 5) [68, 69]. При таком расположении двойные связи любых двух соседних молекул оказываются строго антипараллельными, что благоприятно для осуществления ФЦП.

В общем случае расстояния $d_1 \neq d_2$, поскольку два соседних центра симметрии принадлежат к разным кристаллографическим системам. Таким образом, стопка изначально разбивается на димерные пары. Если соблюдается условие $d_1 < 4.2$ Å $< d_2$, то в монокристалле может протекать реакция ФЦП с сохранением монокристалла. В случае, когда оба эти расстояния < 4.2 Å, реакция ФЦП чаще всего протекает в стопке статистически, т.е. не только между кристаллографически эквивалентными парами структурных единиц. Это приводит к нарушению общей симметрии кристалла и сопровождается его деградацией, выражающейся либо в сильном растрескивании кристалла, либо в сохранении его формы и блеска, но исчезновении дифракционной картины и “погасании” в поляризованном свете микроскопа.

Помимо центросимметричного стопочного упаковочного мотива, примерно в 15% случаев в СК формируются трансляционно связанные стопочные упаковочные мотивы, в которых непредельные фрагменты расположены по типу “голова-к-голове” (рис. 6) [68–70].

Здесь этиленовые фрагменты любых двух соседних молекул расположены строго параллельно и все расстояния *d* идентичны. Осуществление одного акта ФЦП приведет к нарушению локальной симметрии и возникновению дефекта. Развитие реакции ФЦП по кристаллу должно сопро-

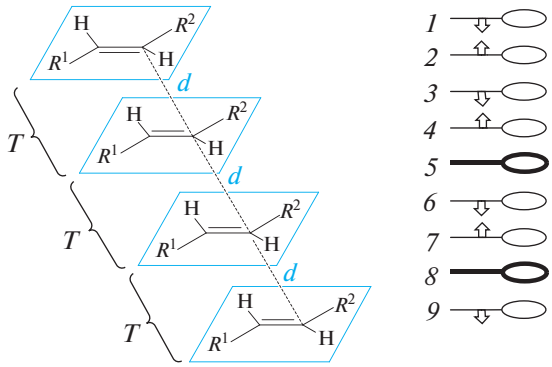


Рис. 6. Трансляционно связанный упаковочный мотив; справа утолщенными линиями выделены “лишние” структурные единицы в ходе ФЦП в стопке.

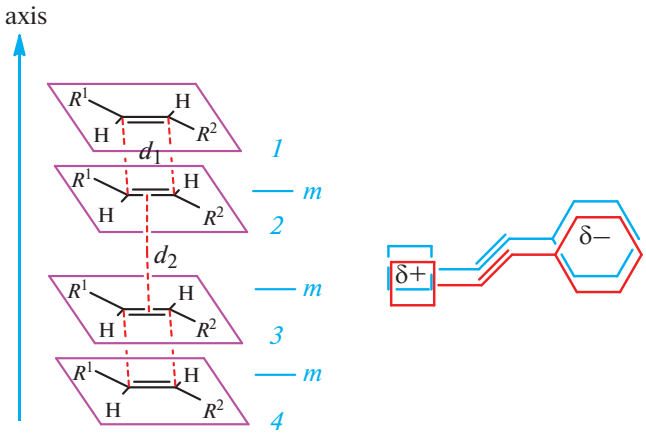


Рис. 7. Схема стопки, образованной через плоскости зеркального отражения *m*; справа показано взаимное проектирование пары структурных единиц.

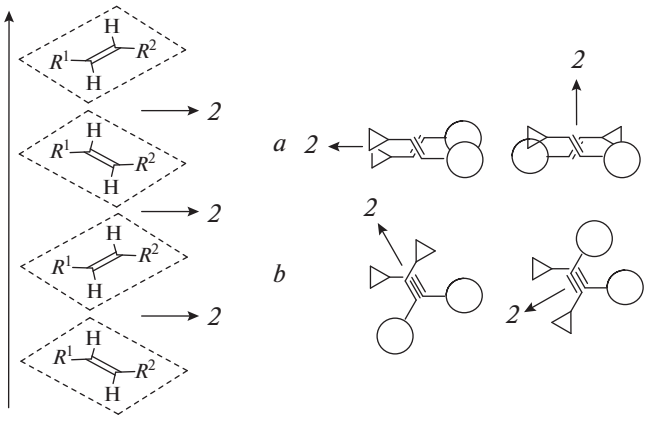


Рис. 8. Стопки структурных единиц, образованные действием осей второго порядка; справа показано взаимное проектирование структурных единиц в парах, по-разному ориентированных относительно оси *2*.

вождаться нарушением его общей симметрии еще и потому, что пары, в которых может осуществляться ФЦП, возникают по стопке статистически, что с неизбежностью приведет к появлению “лишних”, непарных структурных единиц. Поэтому реакция ФЦП с сохранением монокристалла в структурах с трансляционно связанными стопками принципиально невозможна. Она не может протекать еще и потому, что расстояния *d*, как правило, превышают 5 Å, так как непредельные фрагменты сильно сдвинуты в параллельных плоскостях, что неблагоприятно для ФЦП. Такие монокристаллы устойчивы к действию света.

Существованию в кристалле стопочных структурных мотивов не противоречат и другие симметрические операции. Их рассмотрение необходимо для установления возможных изомеров циклобутана, образующихся в результате реакции ФЦП.

Такими операциями могут быть ось симметрии второго порядка *2* и плоскость зеркального отражения *m*. Отметим, что оба элемента симметрии не требуют строгой параллельности структурных единиц, однако для осуществления реакции ФЦП возможно нарушение параллельности этиленовых фрагментов до ~25°. Действие обоих этих элементов симметрии, равно как и центра симметрии, приводит к разбиению стопок на димерные пары.

Рассмотрим стопки, образованные действием плоскостей зеркального отражения (рис. 7).

В таких стопках одноименно заряженные фрагменты структурных единиц оказываются сближенными. Это взаимное расположение не может осуществиться в процессе зародышеобразования и роста кристалла из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных фрагментов молекул. Однако симметрия *m* димерных пар возможна в соединениях, полученных в результате молекулярного дизайна за счет разного рода взаимодействий, связывающих структурные единицы в димеры, – аргентофильных взаимодействий, водородных связей, взаимодействий C–H···π [94–98].

Рассмотрим стопки, в которых структурные единицы связаны осями второго порядка (рис. 8).

В общем случае эта симметрия означает или скрещенное взаимное расположение этиленовых фрагментов (случай *a* на рис. 8), или их примерно параллельное расположение (случай *b*). Скрещенное взаимное расположение, хотя и обеспечивает хорошее перекрывание π-систем структурных единиц, не оптимально для протекания реакции ФЦП. Однако симметрия оси *2* не ограничивает величину взаимного скручивания двух соседних этиленовых фрагментов в примерно параллельных плоскостях и поэтому может существовать случай *b* почти полного его отсутствия.

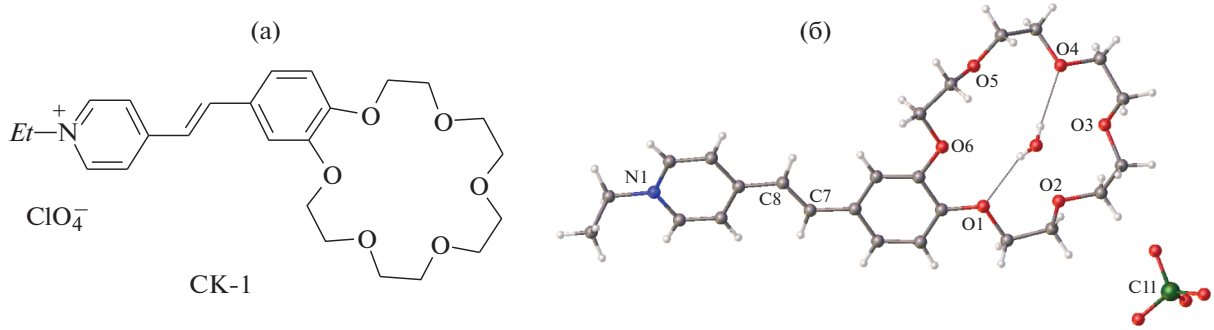


Рис. 9. Структурная формула (а) и строение независимых формульных единиц **СК-1** (б).

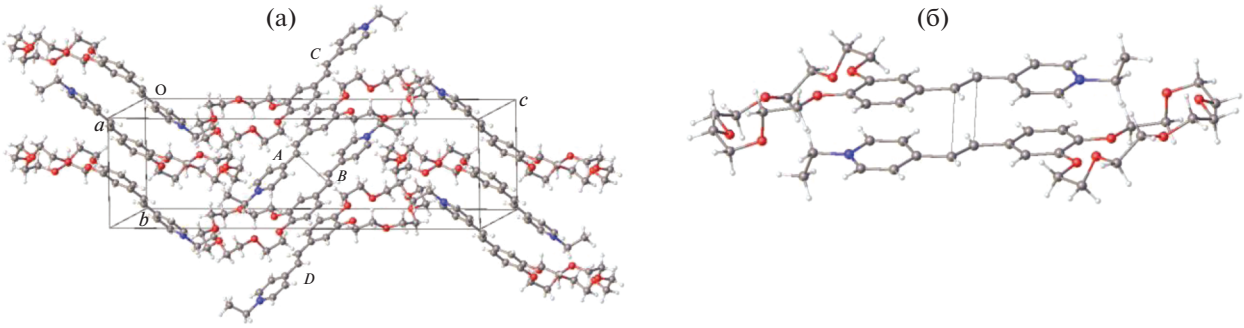


Рис. 10. Стопочная кристаллическая упаковка **СК-1** (а) и димерная пара катионов *A* и *B* (б).

Однако при этом π-перекрывание сопряженных фрагментов структурных единиц сводится только к перекрыванию их этиленовых фрагментов.

5.1. Факторы, влияющие на осуществимость ФЦП в кристаллах

Для установления факторов, влияющих на осуществимость ФЦП в кристалле без его разрушения, проводилось (1) варьирование аниона в красителе; (2) сокристаллизация СК и СГ с малыми органическими молекулами, конформационная и позиционная подвижность которых компенсирует внутренние напряжения, возникающие в кристалле в результате больших атомных смещений в ходе ФЦП; (3) введение конформационно гибкого фрагмента в состав непредельной молекулы.

Кристаллическая структура ярко-желтого краунсодержащего **СК-1** (рис. 9) имеет стопочный упаковочный мотив (рис. 10) типа **2** (схема на рис. 2) [65].

Органические катионы в стопке объединены центрами симметрии и имеют взаимное расположение “голова-к-хвосту”. Катионы *A* и *B* (а также *C* и *D*) центральной стопки проектируются друг на друга по всей сопряженной цепи, и расстояние d_1 между их этиленовыми фрагментами равно 3.55 Å, т.е. оно удовлетворяет условию осуществимости ФЦП. Соседние пары катионов *A*–*C* и *B*–*D* проектируются друг на друга только по арильным остаткам, и в них расстояние d_2 между этиленовыми фрагментами равно 6.61 Å (последовательность катионов в стопке *C*–*A*–*B*–*D*). Таким образом, стопка катионов разбивается на димерные пары, предорганизованные для ФЦП.

Облучение предварительно отснятого на дифрактометре монокристалла **СК-1** видимым светом в течение суток сопровождается изменением его окраски (из ярко-желтого становится бледно-желтым) и превращением **СК-1** в производное циклобутана (рис. 11) [65].

Стопочная димерная пара исходного соединения (рис. 12) непосредственно окружена ротационно-подвижными перхлоратными анионами и конформационно лабильными краун-эфирными фрагментами, которые создают подвижную оболочку, способную компенсировать большие смещения атомов в кристалле в ходе ФЦП, защищая тем самым кристалл от разрушения.

Наложение независимой части кристаллической ячейки исследованного кристалла до и после облучения показывает (рис. 13), что в результате ФЦП не происходит существенного измене-

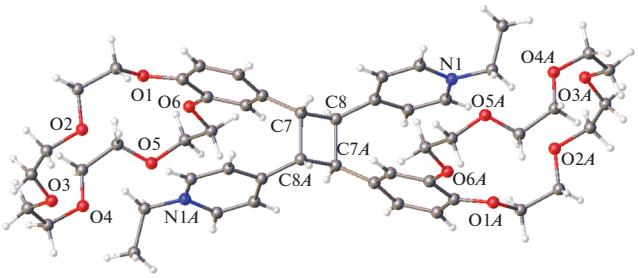


Рис. 11. Циклобутановый дикатион, образовавшийся в монокристалле **СК-1** при его облучении.

ния объема кристаллического пространства, приходящегося на структурные единицы.

В ходе фотореакции происходит сближение центральных частей молекулярных катионов **СК-1**, завершающееся образованием двух σ-связей между атомами углерода этиленовых групп. Такому сближению не препятствует кристаллическая упаковка, поскольку оно направлено внутрь объема, приходящегося на димерную пару. В результате ФЦП происходят изменения конформации гибкого краун-эфирного фрагмента, а также положения и ориентации перхлоратных анионов, обусловленные "подстройкой" подвижных элементов структуры к изменившимся очертаниям образовавшегося дикатиона производного циклобутана.

Таким образом, для осуществления реакции ФЦП в кристалле без его разрушения необходимо наличие мягкой подвижной оболочки вокруг "предорганизованного" димера.

Реакция ФЦП типа монокристалл–монокристалл обнаружена также для СК, не содержащих краун-эфирного фрагмента, но кристаллы которых дополнительно включают в себя сольватные молекулы, способные выполнять функцию подвижной оболочки. Сокристаллизация стирилового красителя 4-пиридинового ряда $Et–Py^{+}–CH=CH–C_6H_4–OMe\ ClO_4^{-}$ (**СК-2**) с малыми ароматическими молекулами (рис. 14) в восьми случаях привела к соответствующим кристаллосольватам, а в остальных случаях к несольватированным формам **СК-2** в двух кристаллических модификациях – моноклинной и триклинной [70].

Облучение несольватированных форм, образующих стопочную кристаллическую упаковку типа **2** (рис. 2), сопровождается растрескиванием исходного кристалла до порошка. Причиной этого является нарушение условия $d_1 < 4.2$ Å $< d_2$ или "жесткость" кристаллического окружения димерных пар, препятствующие взаимной подстройке формы молекул для снижения внутренних напряжений в кристалле в ходе ФЦП.

Для полученных сольватированных кристаллов проведено рентгеноструктурное исследование и последующее облучение светом видимого диапазона. В кристаллосольватах чередуются плотно упакованные слои, образованные стопками молекулярных катионов, и рыхлые слои, образованные анионами и сольватными молекулами. Стопки катионов организованы по типу "голова-к-хвосту". Роль "рыхлых" слоев заключается в том, что они за счет подвижности образующих их

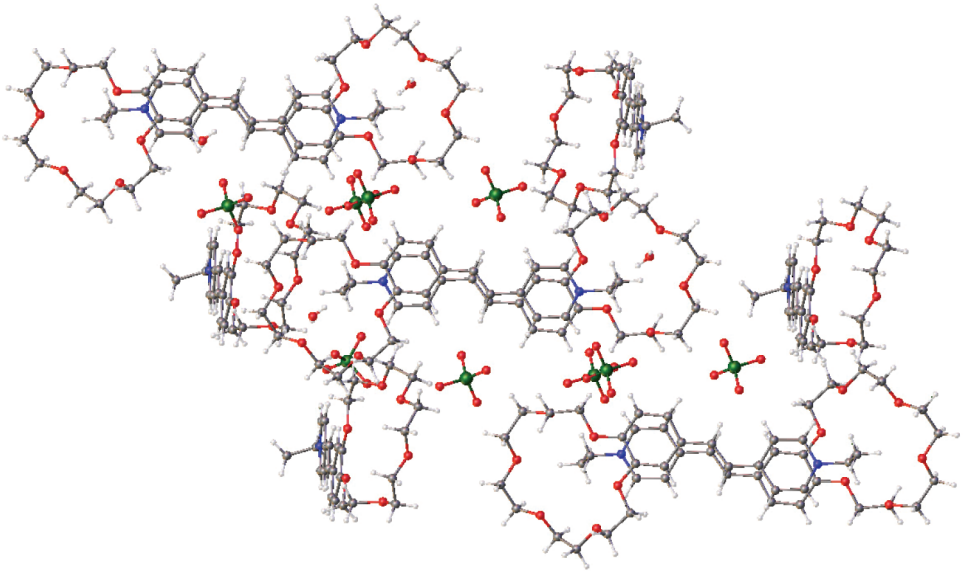


Рис. 12. Кристаллическое окружение стэкинговой димерной пары в кристалле **СК-1**.

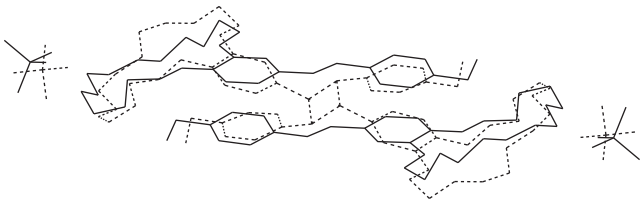


Рис. 13. Наложение структурных единиц в кристаллах **СК-1** и его фотопродукта (сплошная линия – димер исходного соединения, штриховая – продукт реакции ФЦП).

компонентов выполняют функцию “мягкой” подвижной оболочки.

В кристаллосольватах **СК-2** с пирокатехином, резорцином, 1,4-гидрохиноном, 4-аминофенолом формируются центросимметрично связанные стопки, в которых оба расстояния d оказались меньше 4.2 Å. Реакция ФЦП в них проходит, но с деградацией монокристалла. Во всех этих случаях исследуемый образец заметно обесцветился, но сохранил внешнюю форму и блеск. Однако он перестал давать дифракционную картину, превратившись в стекло [70].

В кристаллосольвате **СК-2** с 1,5-дигидроксинафталином и ацетонитрилом, где также образуются центросимметрично связанные стопки и выполняется условие $d_1 < 4.2$ Å $< d_2$, реакция ФЦП проходит с сохранением монокристалла [70].

В кристаллосольвате **СК-2** с бензолом образуются трансляционно связанные стопки (рис. 6), поэтому он устойчив к облучению.

В кристаллосольватах **СК-2** с 2,6- и 2,7-дигидроксинафталинами [70] реакция ФЦП проходит без разрушения монокристалла, хотя оба соседних в стопке расстояния оказываются меньше, чем 4.2 Å. Причина нарушения правила $d_1 < 4.2$ Å $< d_2$ состоит в том, что в стопке чередуются кристаллографически независимые молекулы. Поэтому реакция ФЦП в них не приводит к нарушению общей симметрии кристалла, а потому и не сопровождается деградацией кристалла, хотя и приводит к образованию кристалла с сильной неупорядоченностью. В частности, в последнем кристаллосольвате содержатся три кристаллографически независимые формульные единицы красителя ($A1$, $A2$, $A3$), которые уложены в псевдоцентросимметричную стопку (...–$A1$–$A2$–$A3$–$A1$–$A2$–$A3$–...) с расстояниями d_1, d_2, d_3 3.40, 3.38, 3.39 Å, меньшими, чем 4.2 Å, т.е. все они удовлетворяют геометрическому условию ФЦП. Реакция ФЦП здесь приводит к структуре с существенной неупорядоченностью (рис. 15).

Центральная молекула **СК-2** в стопке вступает в реакцию ФЦП как с “верхней”, так и с “нижней” молекулой. В результате возникает неупоря-

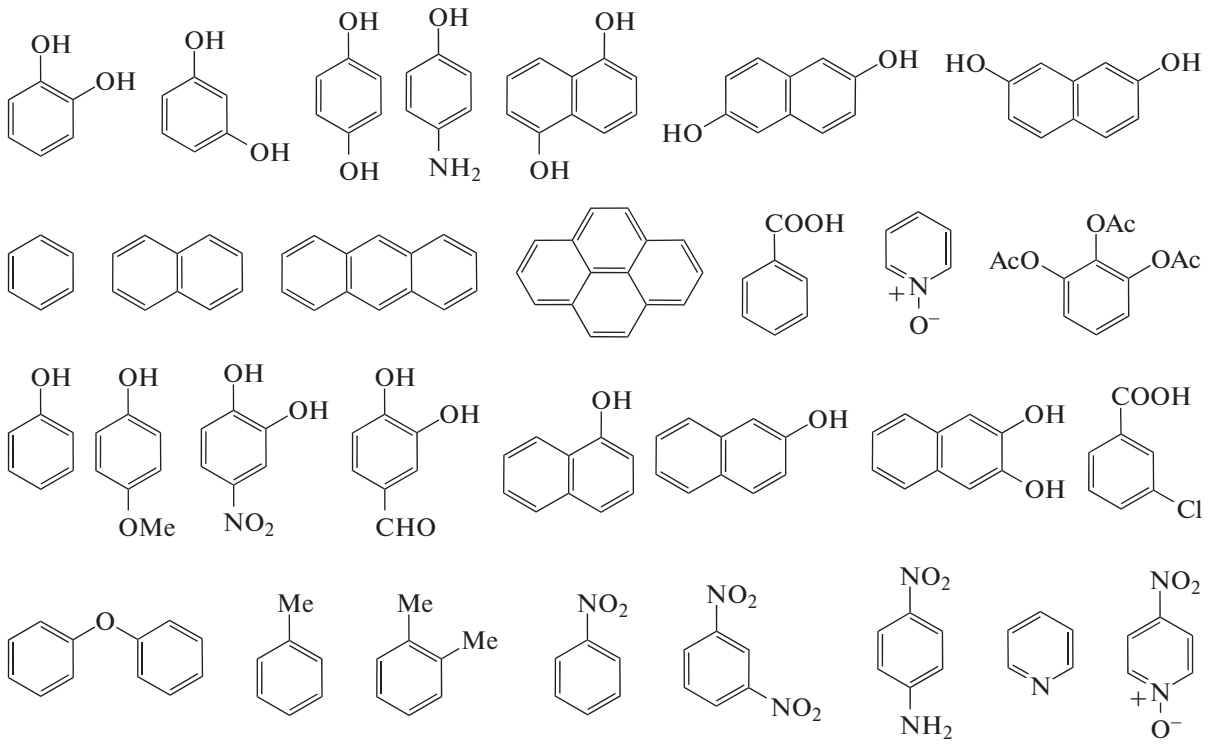


Рис. 14. Ароматические молекулы, использованные при кристаллизации **СК-2**.

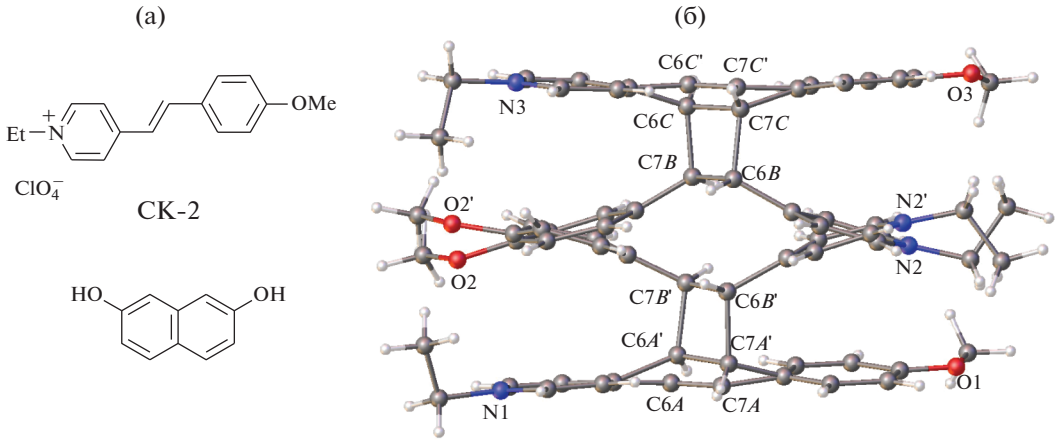


Рис. 15. Формула **СК-2** (а) и неупорядоченная структура циклобутанового дикатиона (б), образовавшегося при облучении кристалла сольвата **СК-2** с 2,7-дигидроксинафталином.

доченность, обусловленная как присутствием в одном кристалле исходных компонентов и продукта реакции, так и статистическим осуществлением реакции для центрального катиона в триаде. Реакция ФЦП между триадами *A*1—*A*2—*A*3 в стопке, т.е. между структурными единицами *A*3—*A*1, не идет вследствие скрещенности их этиленовых связей.

Исследована реакция ФЦП в кристаллических формах стирилового красителя ряда 2-бензотиазола **СК-3** (рис. 16) в виде его сокристаллизатов с 1,4-гидрохиноном (**HQ**) состава **СК-3** · 0.5HQ · H_2O и **СК-3** · HQ [99].

В кристалле несольватированной формы **СК-3** тозилат-анион обнаруживает ротационную неупорядоченность заместителя SO_3^- по трем основным положениям и серии промежуточных, о существовании которых можно судить по высоким температурным параметрам атомов кислорода. Катионы **СК-3** образуют центросимметрично связанные стопки, разделенные слоями тозилат-анионов, плоскости которых почти перпендикулярны плоскостям катионов (рис. 17). В стопке расстояния d_1 и d_2 удовлетворяют условию осуществимости ФЦП (рис. 18).

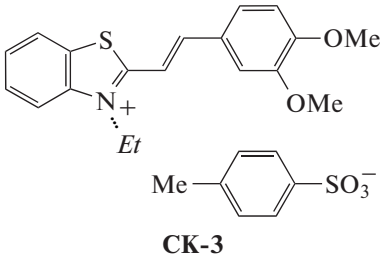


Рис. 16. Формула красителя **СК-3.**

Однако расстояние d_1 = 3.53 Å в одной паре катионов все же существенно короче, чем расстояние d_2 = 4.05 Å в другой паре катионов. Кроме того, геометрические условия проектирования этиленовых фрагментов друг на друга, т.е. перекрывания их π-систем и, следовательно, эффективность π ··· π-взаимодействия в неэквивалентных парах катионов, различны (рис. 19).

В левой паре катионов, где расстояние d_1 = = 3.53 короче, взаимное проектирование весьма эффективно, тогда как в правой паре оно значительно хуже. Кроме того, в паре катионов с бóльшим расстоянием d_2 (справа) этильные заместители при атомах азота направлены внутрь пары, что должно препятствовать взаимному сближению катионов в ходе ФЦП, а во второй паре эти заместители ориентированы во внешнюю сторону (рис. 18).

При облучении этого монокристалла в нем проходит реакция ФЦП с сохранением монокристалличности (рис. 20).

Таким образом, две последние структуры показывают разные случаи осуществления ФЦП с сохранением монокристалла, когда не выполняется требование d_1 < 4.2 Å < d_2.

Кристаллосольват **СК-3** · 0.5HQ · H_2O, содержащий молекулу воды в качестве дополнительного структурного блока упаковки, имеет аналогичные структурные особенности. В нем обнаружены центросимметрично связанные стопки катионов, разделенные слоями, заполненными тозилат-анионами, а также молекулами HQ и воды. Коренное различие упаковок **СК-3** и его сольвата состоит в том, что присутствующие в кристалле **СК-3** · 0.5HQ · H_2O сольватные молекулы HQ и воды образуют водородные связи OH · OS с соседними тозилат-анионами. Поэтому в кристалле заторможено ротационное движение груп-

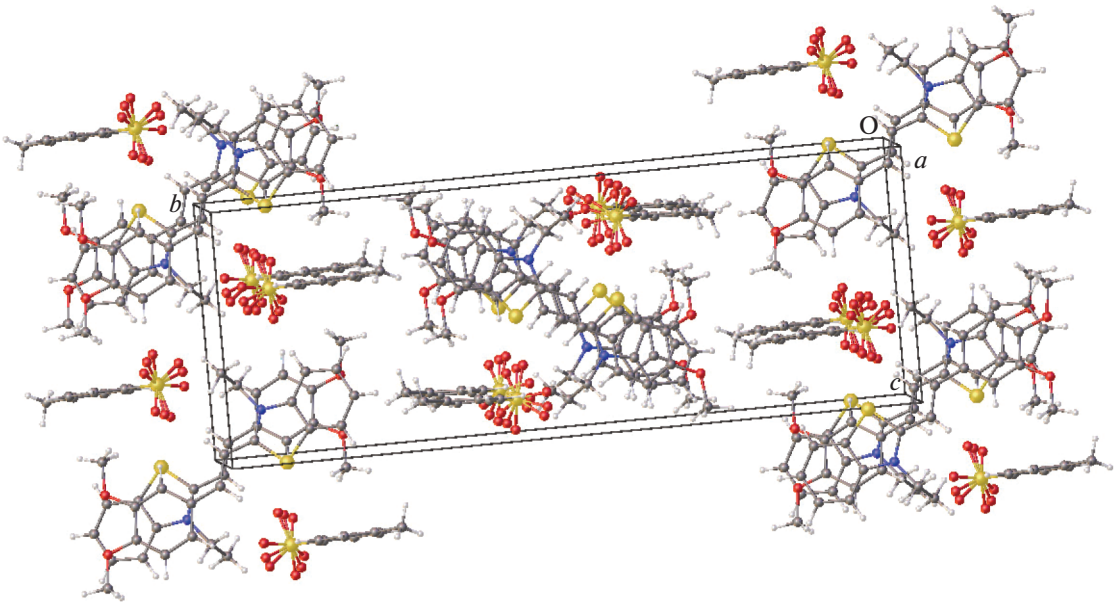


Рис. 17. Фрагмент кристаллической упаковки **СК-3**.

пы SO_3^- аниона – неупорядоченности этой группы не обнаружено.

Для того чтобы реакция ФЦП в этом кристалле началась, потребовалось его облучение в течение недели, хотя в кристаллах несольватированной формы **СК-3** образование циклобутанового продукта происходит через 5 ч облучения. Более того, реакция прошла только на 80% даже при продолжительном, в течение месяца, последующем облучении. Таким образом, повышение "жесткости" структуры окружения стопок за счет системы слабых направленных взаимодействий приводит к замедлению реакции ФЦП в монокристалле.

До сих пор мы рассматривали случаи образования центросимметрично связанных стопок этиленовых структурных единиц. Было упомянуто, что трансляционно связанные стопки реализуются в кристаллах довольно редко и что в таких стопках реакция ФЦП не может проходить без разрушения монокристаллов. Действительно, все исследованные стириловые соединения с такой организацией стопок оказываются устойчивыми к действию света. Также редко стопки организуются за счет действия осей второго порядка. Один такой случай наблюдался в кристаллах **СК-4** [69] (рис. 21).

Заместитель бензольного кольца сильно неупорядочен. Введение в бензольное кольцо объемистого заместителя привело к невозможности осуществления способа *a* взаимного проектирования, а потому реализовался случай *b* (рис. 8). Строение "предорганизованного димера" **СК-4** показано на рис. 22.

Этиленовые фрагменты "предорганизованного димера" почти параллельны, их взаимная скрученность составляет 24°. Отсутствие строгой параллельности этиленовых фрагментов не препятствует осуществлению ФЦП в монокристалле, которая прошла в кристалле на 34% и привела к получению иного изомера циклобутана (рис. 23).

6.1. Влияние природы аниона на осуществимость ФЦП стириловых красителей

Влияние природы аниона на осуществимость реакции ФЦП в несольватированных монокристаллах исследовано для серии красителей **СК-5** (рис. 24) [73].

Крупные органические анионы оказались малоподходящими для ФЦП из-за осуществления

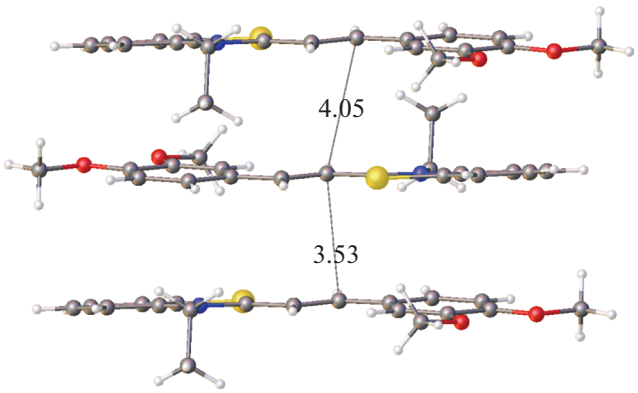


Рис. 18. Фрагмент стопки катионов в **СК-3** · HQ; расстояния приведены в Å.

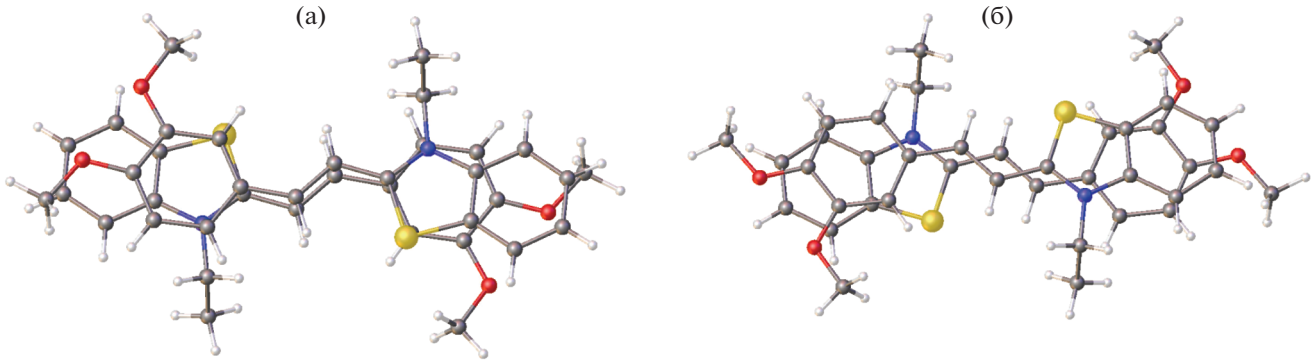


Рис. 19. Взаимное проектирование пар соседних катионов в стопке в **СК-3**; а – проекция с коротким расстоянием d_1, б – с длинным d_2.

кристаллических мотивов **СК-5**, отличных от типов **1** и **2** (рис. 2). Для кристаллов **СК-5** с ротационно или поступательно подвижными анионами ClO_4^-, I^-, PF_6^-, BF_4^- установлен центросимметрично стопочный упаковочный мотив. Анионы ClO_4^-, PF_6^- и BF_4^- обнаруживают ротационную неупорядоченность. Во всех этих соединениях реакция ФЦП идет. Однако только в кристаллах с анионом BF_4^- оказалось возможным протекание этой реакции с сохранением монокристалличности образца (рис. 25).

Анион BF_4^- в продукте реакции так же, как в исходном соединении, неупорядочен по трем положениям, однако соотношения заселенностей положений в исходном **СК-5** и в фотопродукте разное – 0.5 : 0.3 : 0.2 и 0.6 : 0.2 : 0.2, что свидетельствует о ротационной динамике аниона в ходе ФЦП. Отметим, что в кристалле **СК-5** с анионом BF_4^- подвижность только аниона оказалась достаточной для прохождения реакции с сохранением монокристалла; здесь не потребовалось включения в упаковку дополнительного строительного блока в виде сольватной молекулы.

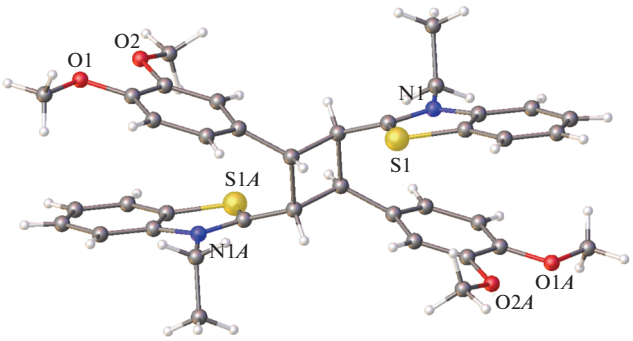


Рис. 20. Строение циклобутана, полученного при облучении **СК-3**.

Отметим, что реакция ФЦП **СК-5** с анионом тетрафторбората оказалась самой быстрой среди исследованных реакций. Превращение исходного соединения в циклобутановый продукт становится заметным уже через 20 мин изучения кристалла под микроскопом по его стремительному обесцвечиванию – из ярко-желтого он быстро превращается в бесцветный. Полное превращение в продукт ФЦП произошло через 2 ч облучения.

7.1. Полиморфизм стириловых красителей и реакции ФЦП

Изучение реакции ФЦП методом ЯМР ^{1}H-спектроскопии в поликристаллических пленках красителя **СК-6** (рис. 26) показало отсутствие реакции ФЦП [77].

При кристаллизации этого соединения получены монокристаллы разного габитуса (*а*, *б* и *в*) с разной кристаллической ячейкой. В наибольшем количестве в кристаллах присутствует форма *а* и лишь небольшое количество представлено формами *б* и *в*. Вначале формируются кристаллы типа *а* в виде бесформенных пластинок и только при длительном стоянии в небольшом количестве получены хорошо ограненные кристаллы типа *б* и *в*.

Кристаллы типа *а* так же, как и поликристаллические пленки красителя **СК-6**, устойчивы к действию света, тогда как при облучении кристаллов *б* и *в* реакция ФЦП проходит полностью. Рентгеноструктурным анализом установлено, что во всех трех кристаллах сформированы центросимметрично связанные стопки, благоприятные для ФЦП. Расстояния d_1 и d_2 в них (3.54–3.75 и 4.61–4.68 Å) удовлетворяют правилу $d_1 < 4.2$ Å $< d_2$. Однако в “предорганизованных димерах” кристаллов *а* этильные заместители ориентированы внутрь димера, тогда как в кристаллах *б* и *в* – наружу (рис. 27).

Таким образом, в красителе **СК-6**, как и в описанном выше красителе **СК-3** с аналогичным ка-

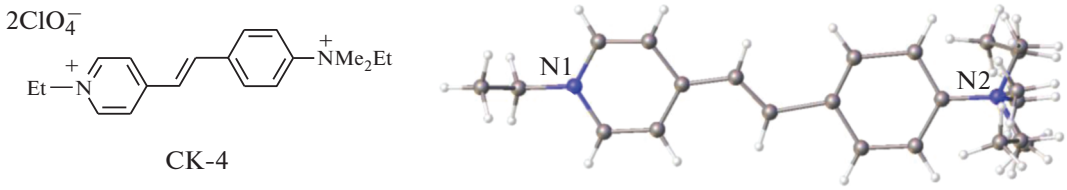


Рис. 21. Структурная формула красителя **CK-4** и строение его дикатиона.

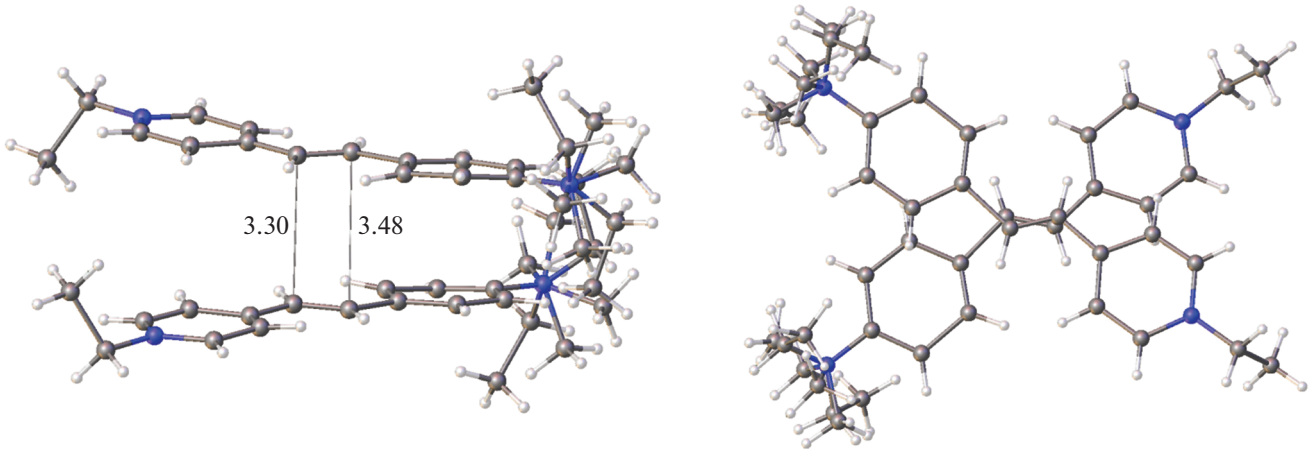


Рис. 22. Строение предорганизованной пары катионов красителя **CK-4** в двух проекциях; расстояния даны в Å.

тионом, препятствием для осуществления реакции ФЦП в “предорганизованном димере” явилась направленность этильных заместителей внутрь димера, препятствующая сближению этиленовых фрагментов формульных единиц димерной пары для осуществления реакции ФЦП.

Реакция ФЦП в кристаллах **CK-6** (*б* и *в*) проходит как процесс монокристалл–монокристалл. Строение образовавшегося двухзарядного катиона такое же, как в фотопродукте из **CK-3** (рис. 20).

Объяснением отсутствия ФЦП в поликристаллических пленках красителя **CK-6** является наличие в них только кристаллической модификации *а*, которая формируется в ходе быстрой кристаллизации.

8.1. Влияние усиления π ··· π-стэкинг-взаимодействия на ФЦП

В красителях **CK-7** (рис. 28), представляющих селеновые аналоги красителей **CK-3** и **CK-6**, можно было ожидать появления новых эффектов, приводящих к новым особенностям кристаллических упаковок, например усилению π ··· π-стэкинг-взаимодействий или образованию вторичных связей I^- ··· Se.

Кристаллизацией **CK-7a** из смесей разных растворителей получены три кристаллические формы – сокристаллизат с бензолом (**CK-7a** · $0.5C_6H_6$), гидрохиноном (**CK-7a** · 0.5HQ), а также с этилацетатом и водой (**CK-7a** · 0.5*Ac*O*Et* · $0.3H_2O$). Краситель **CK-7b** получен в бессольватной форме. Краситель **CK-7c** выделен в бессольватной форме и в виде сольвата с HQ и водой (**CK-7c** · · 0.5HQ · H_2O). Для всех полученных кристаллов

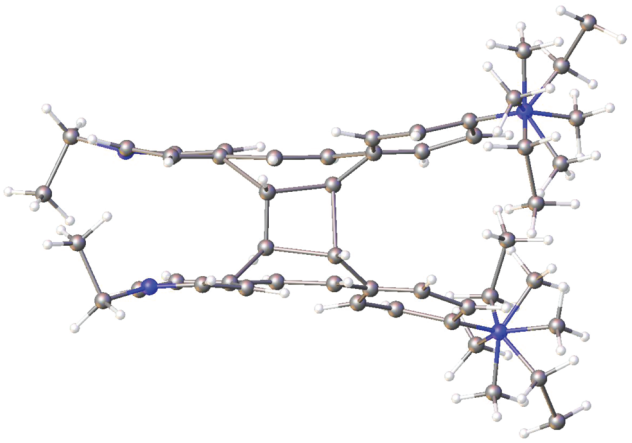
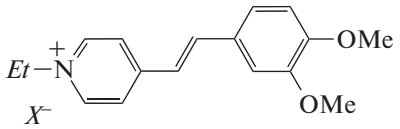


Рис. 23. Строение продукта неполного прохождения реакции ФЦП в кристалле **CK-4**, построенном из стопок дикатионов, связанных осями второго порядка.



СК-5

$X = ClO_4$, I, TsO, BF_4, PF_6, *Pic*, B*Ph*$_4$

Рис. 24. Структурная формула красителей **СК-5** и анионов в них.

проведены РСА и облучение исследованных образцов видимым светом [100].

Для кристаллов **СК-7с** получены те же результаты, что и для серного аналога **СК-3**, т.е. реакция ФЦП протекает полностью с сохранением монокристалла и образованием продукта фотоциклоприсоединения. В кристаллах **СК-7с** · 0.5HQ · H_2O фотореакция протекает лишь на 25% (рис. 29).

Последующее облучение кристалла в течение месяца не привело к увеличению содержания циклобутановой компоненты, что обусловлено заторможенностью ротационной динамики группы SO_3^- тозилат-аниона вследствие его вовлеченности в водородные связи с сольватными молекулами HQ. Аналогичный эффект описан выше для красителя **СК-3** · 0.5HQ · H_2O.

Интересно, что реакция ФЦП, по-видимому, проходит и в кристаллах **СК-7а** · 0.5*Ac*O*Et* · · 0.3H_2O. В них выполняется правило $d_1 < 4.2$ Å < < d_2, а в "предорганизованном димере" этильные заместители ориентированы наружу. Однако одновременно с реакцией ФЦП идет разрушение монокристаллов вследствие улетучивания сольватного этилацетата. В результате получается рентгеноаморфный порошок. Согласно данным ЯМР ^{1}H-спектроскопии этот порошок представляет циклобутановый продукт.

Кристаллы **СК-7b** оказались устойчивыми к облучению, хотя и в них выполняются условия, необходимые для протекания ФЦП. Это обусловлено возникновением вторичных связей атомов селена с атомами иода (рис. 30).

По-видимому, участие атома селена в этом взаимодействии фиксирует его положение в кристалле, препятствуя сдвигу внутрь димера, необходимому в ходе осуществления реакции ФЦП.

В кристаллах **СК-7а** · 0.5C_6H_6 и **СК-7а** · 0.5HQ обнаружен один и тот же упаковочный мотив, отличный от канонических структур **1**–**6** (рис. 2) и вообще не характерный для плоских сопряженных систем. На рис. 31 показан фрагмент такой кристаллической упаковки для кристаллов **СК-7а** · · 0.5C_6H_6.

В этой упаковке отсутствуют изолированные стопки: каждая структурная единица имеет π ··· π-перекрывание с соседними структурными единицами в стопках, развивающихся как вдоль направления *ii*, так и вдоль направления *jj*. Таким образом, в кристалле создается очень плотная упаковка. И хотя расстояния d_1 в этих структурах очень короткие (3.36–3.50 Å), в стопках, развивающихся вдоль направления *jj*, участие структурных единиц в сильных π ··· π-взаимодействиях с соседними структурными единицами, развивающимися вдоль направления *ii*, препятствует осуществлению ФЦП.

Таким образом, включение селена в состав стирил-гетероцикла может приводить к неожиданным кристаллическим упаковкам, ранее не наблюдавшимся в плоских сопряженных системах.

9.1. Увеличение вероятности формирования в кристаллах стирил-гетероциклов благоприятных упаковок

Выше было упомянуто, что в кристаллах СГ может осуществляться четыре типа упаковочных мотивов (**3**–**6** на рис. 2) и только в двух из них

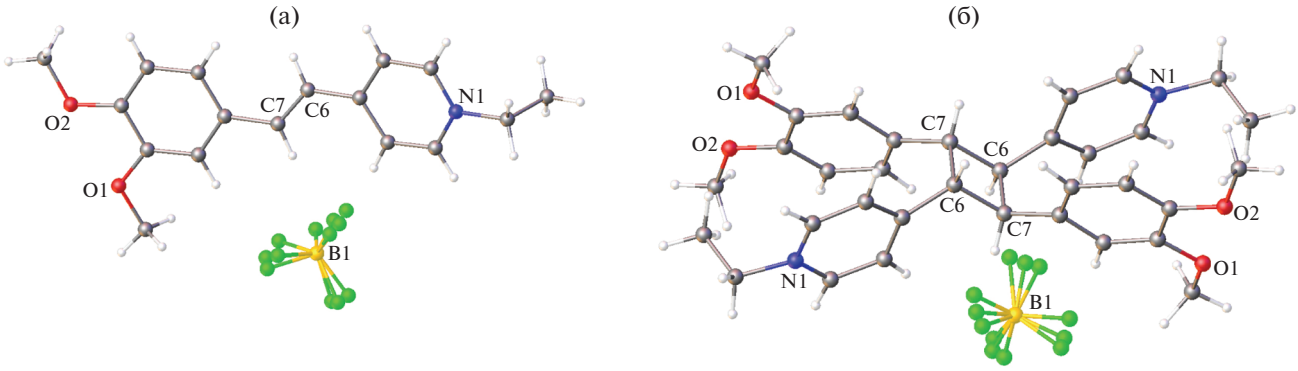
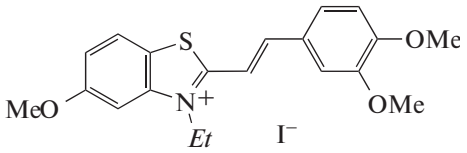


Рис. 25. Структура красителя **СК-5** ($X = BF_4$) (а) и циклобутана, образовавшегося из него в ходе ФЦП (б).



СК-6

Рис. 26. Структурная формула красителя **СК-6**.

(**3** и **4**) может существовать благоприятная для ФЦП димерная пара.

Задача увеличения вероятности формирования в СГ упаковок, благоприятных для ФЦП, решается двумя способами: (а) модификацией молекул, при которой расширяется область π-сопряжения, что увеличивает вероятность формирования в процессе кристаллизации ассоциатов со стэкинг-взаимодействиями, т.е. стопок (упаковки **1** или **2**) или димеров (упаковки **3** или **4**); (б) протонированием молекул по атому азота, т.е. превращением нейтральных молекул СГ в электронные аналоги СК, для которых можно ожидать формирования кристаллических упаковок, аналогичных упаковкам, типичным для СК (упаковки **1** или **2**).

В серии соединений **СГ-1**–**СГ-4** (рис. 32) с последовательно расширяющейся областью сопряжения усиливается тенденция к формированию стэкинговых элементов упаковки [83].

В кристалле **СГ-1** существует паркетная упаковка (упаковка **6** на рис. 2), исключающая осуществление реакции ФЦП. Соединение **СГ-2** с более обширной областью сопряжения кристаллизуется с паркетно-димерной упаковкой (упаковка **3** на рис. 2), благоприятной для ФЦП (рис. 33).

При облучении монокристалла **СГ-2** через 6 ч фотореакция проходит на 70%, а через 30 ч она полностью завершается (рис. 34) [67].

Аналогичное поведение продемонстрировала пара соединений **СГ-3** и **СГ-4**. Если кристаллы **СГ-3** дали паркетную упаковку молекул, не подходящую для ФЦП, то **СГ-4** закристаллизовался с паркетно-димерной упаковкой, где расстояние *d* в центросимметричных димерных парах равно 3.80 Å, что благоприятно для ФЦП [83].

Таким образом, путем расширения области сопряжения в плоских молекулах СГ можно увеличить вероятность формирования в кристалле упаковочных мотивов, благоприятных для ФЦП.

Для серии 4-стирил-пиридинов были получены протонированные формы **НСГ**$^+X^-$ (X = ClO_4) (рис. 35) [84]. Внешняя форма и электронное строение **НСГ**$^+X^-$ и соответствующих им СК подобны, поэтому ожидалось подобие их кристаллических упаковок, т.е. преимущественное формирование первыми стопочных упаковочных мотивов.

Предварительные исследования методом спектроскопии ЯМР ^{1}H поликристаллических пленок **НСГ**$^+$X$^-$ после их облучения показали, что примерно половина исследованных образцов вступает в реакцию ФЦП, причем заметно медленнее, чем родственные СК.

В кристаллических упаковках **НСГ**$^+$X$^-$ в основном формируются стопочные архитектуры, сходные с архитектурами родственных СК. Многие из них, особенно центросимметрично связанные, благоприятны для твердофазной реакции ФЦП. Однако в отличие от СК в протонированных СГ столь же часто формируются трансляционно связанные стопочные архитектуры, при которых реакция ФЦП в кристалле невозможна. Это отличает протонированные СГ как от нейтральных СГ (упаковки **3**–**6** на рис. 2), так и от соответствующих СК, для которых преобладают центросимметрично связанные стопки (упаковки **1** и **2** на рис. 2) с укладкой молекул по типу “голова-к-хвосту”. Такое отличие обусловлено образованием водородных связей между фрагментом N$^+$–H молекулярного катиона и анионом перхлората. Появление в кристаллической упаковке водородных связей также повышает общую “жесткость” структуры и приводит к замедлению реакции ФЦП в ней.

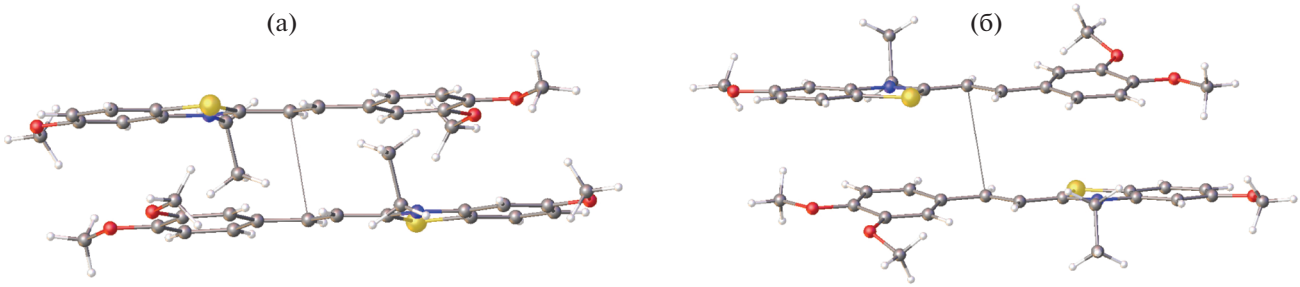


Рис. 27. Строение предорганизованной димерной пары в кристаллах *а* (а), *б* и *в* (б) красителя **СК-6**.

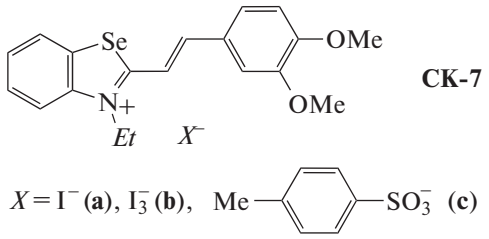


Рис. 28. Структурная формула красителей **СК-7**.

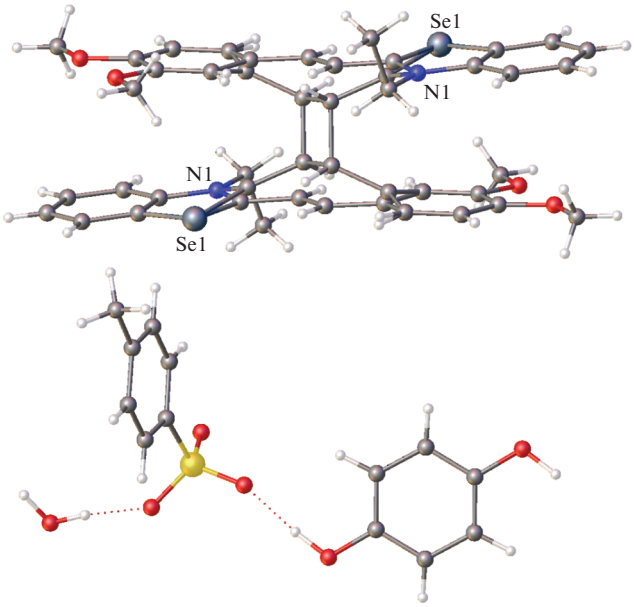


Рис. 29. Компоненты кристалла **СК-7с** · 0.5HQ · H_2O после облучения.

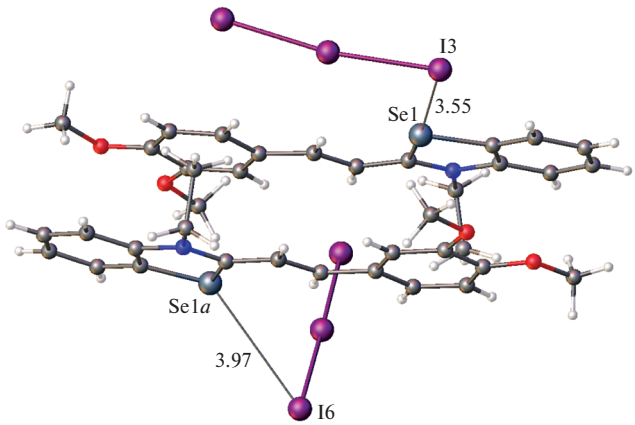


Рис. 30. Строение формульных единиц кристалла **СК-7с**; расстояния даны в Å.

Несмотря на указанное повышение "жесткости" структур **НСГ**$^+X^-$, практически во всех кристаллах с центросимметрично связанной стопочной упаковкой реакция ФЦП происходит. Однако этот процесс в **НСГ**$^+X^-$ чаще, чем в аналогичных красителях, завершается их разрушением вследствие невыполнения условия $d_1 \le 4.2$ Å $\le d_2$.

Предложенный подход в рамках кристаллического дизайна заданных упаковок СГ оказался правильным. Хотя СГ и их протонированные формы являются несколько менее благоприятными объектами для изучения твердотельной реакции ФЦП в монокристаллах, чем СК, они перспективны, поскольку позволяют существенно расширить круг изучаемых объектов за счет использования СГ в качестве лигандов в координационных соединениях [94–98].

10.1. "Педальная" неупорядоченность этиленовых соединений и ее влияние на ФЦП

В большинстве структур **НСГ**$^+X^-$ и несколько реже в структурах СК и СГ обнаружена так называемая "педальная" неупорядоченность азастильбеновых фрагментов, соответствующая их повороту на 180° вокруг длинной оси. Эта неупорядоченность является следствием динамического процесса твердофазной "педальной" изомеризации в кристалле, когда этиленовый фрагмент прокручивается вокруг своих одинарных связей, а ароматические заместители испытывают лишь незначительные смещения в собственных плоскостях [101–103].

В РСА "педальная" изомеризация проявляется в виде неупорядоченности структуры [68, 84] (рис. 36). Особенно интересный случай представлен справа (протонированный стирилпиридин с заместителем NMe_2) [84]. В кристалле имеются две кристаллографически независимые структурные единицы, только одна из которых подвержена "педальной" изомеризации. Их окружение в кристалле качественно одинаково. Это означает, что небольшое различие кристаллического поля вокруг этих двух катионов приводит к тому, что один из катионов проявляет динамическое поведение, а второй нет.

Динамический процесс "педальной" изомеризации неизбежно ведет к понижению вероятности протекания реакции ФЦП, т.е. к ее замедлению. Действительно, при осуществлении температурно зависимой "педальной" изомеризации в кристалле в каждый момент времени можно выделить четыре варианта взаимного расположения молекул в димерных парах (рис. 37).

Только два из них (*a* и *b* на рис. 37) удовлетворяют условию начала реакции, так как содержат антипараллельно ориентированные этиленовые фрагменты, тогда как в двух других вариантах (*c* и *d*) взаимное расположение этих фрагментов является скрещенным.

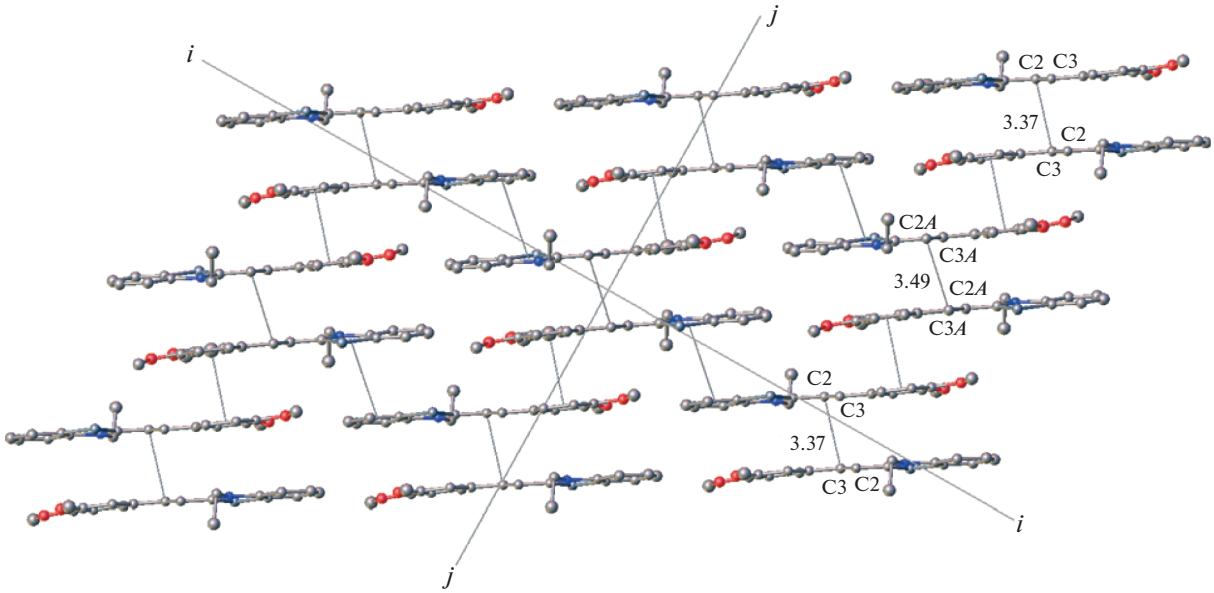


Рис. 31. Фрагмент кристаллической упаковки **СК-7а** · $0.5C_6H_6$.

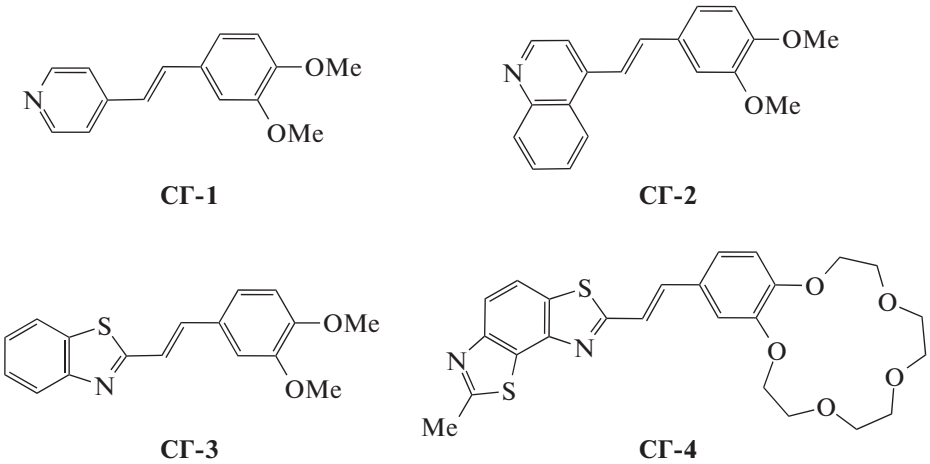


Рис. 32. Структурные формулы стирилгетероциклов **СГ-1**–**СГ-4**.

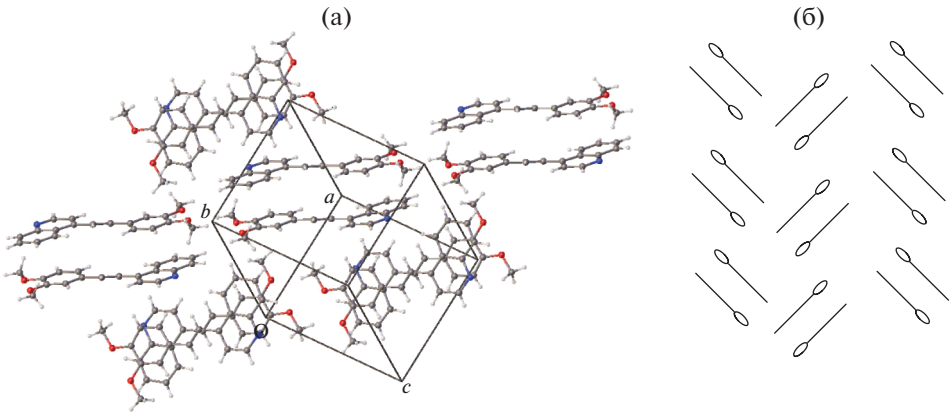


Рис. 33. Фрагмент упаковки кристаллов **СГ-2** (а); граф этой упаковки (б).

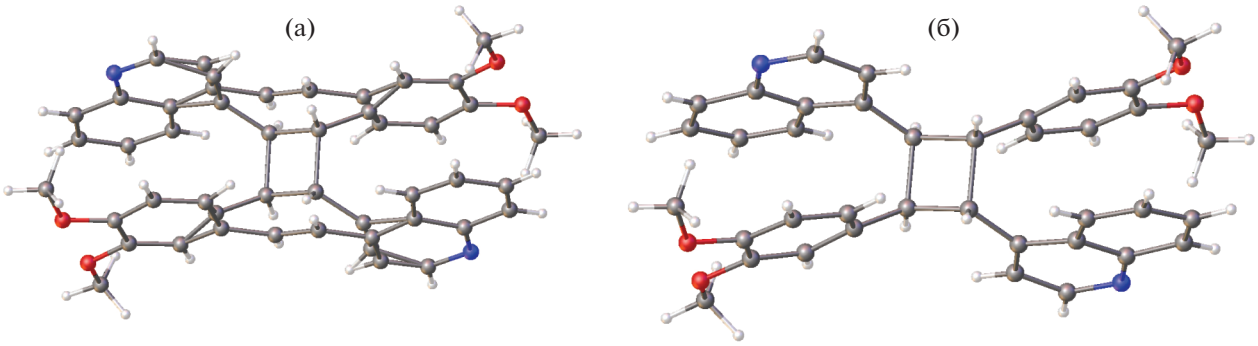


Рис. 34. Строение кристалла **СГ-2**, облученного видимым светом, через 6 (а) и 30 ч облучения (б).

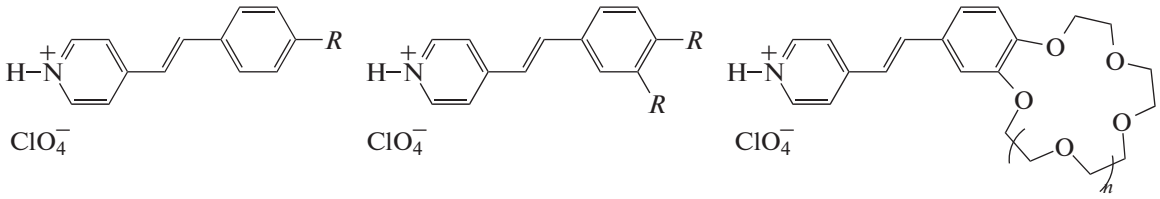


Рис. 35. Структурные формулы протонированных стирилгетероциклов **НСГ**$^+$$ClO_4^-$ (R = H, OMe, SMe, NMe_2, Cl, NO_2; n = 1, 2).

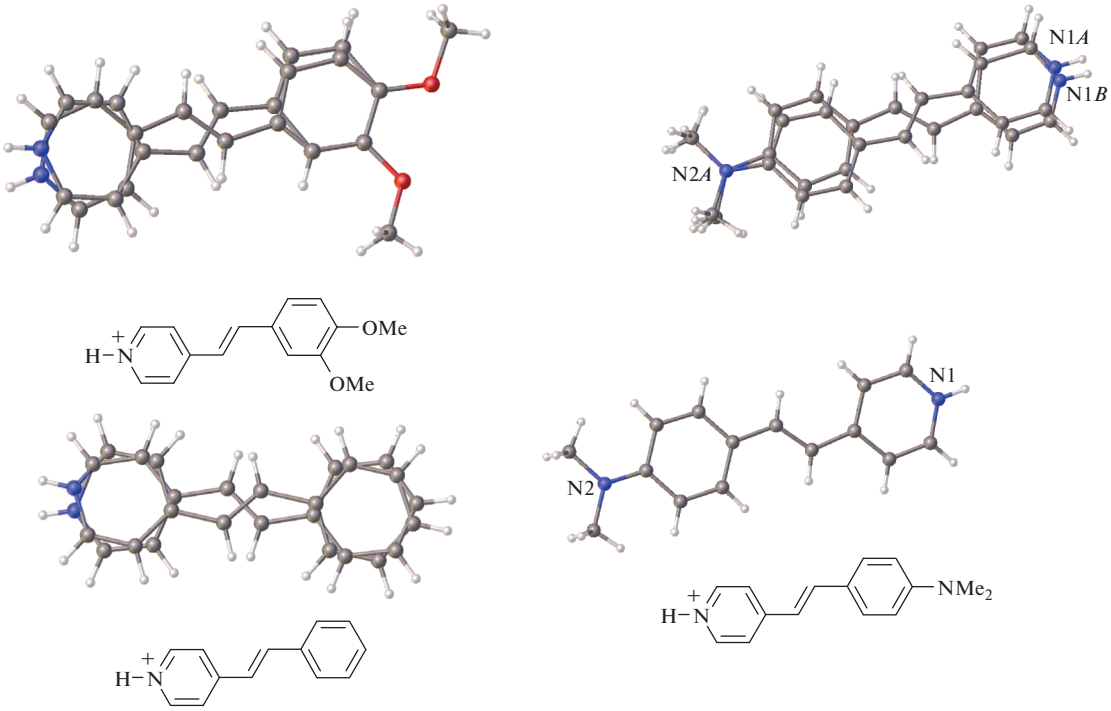


Рис. 36. Примеры структур протонированных СГ с “педальной” неупорядоченностью; анионом во всех случаях является ClO_4^-.

Отметим, что “педальная” изомеризация наблюдается не только в СГ и их протонированных формах, но и в других этиленовых соединениях, в частности в СК. Для СК 4-пиридинового ряда, несущего этильный заместитель при атоме азота (**СК-8**, рис. 38) и обнаруживающего соотношение “педальных” изомеров 0.7 : 0.3, был проведен мониторинг протекания реакции ФЦП, т.е. иссле-

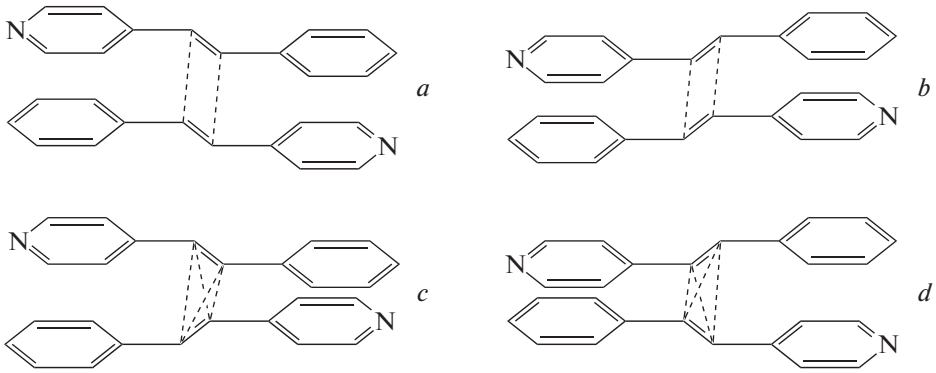


Рис. 37. Варианты взаимного расположения “педальных” изомеров в димерной паре.

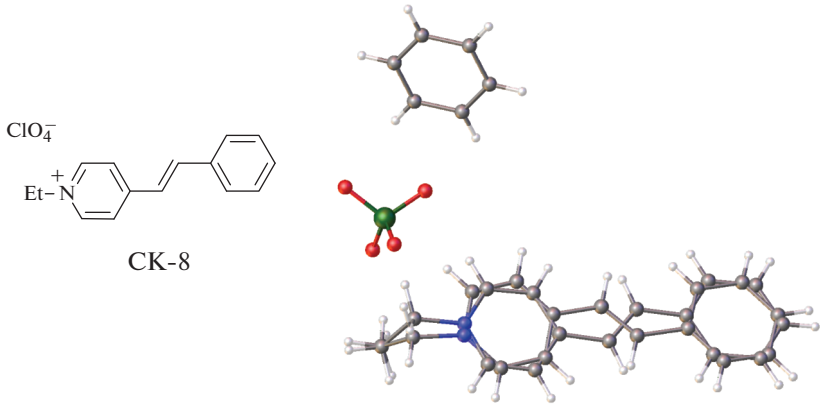


Рис. 38. Структурная формула и строение **СК-8**.

дование продукта реакции после 5 и 20 ч облучения кристалла [69].

Через 5 ч облучения **СК-8** получена неупорядоченная структура (рис. 39 слева), в которой сосуществуют как обе исходные “педальные” компоненты, так и циклобутан в соотношении 0.4 : : 0.3 : 0.3; наибольший вклад имеет циклобутановый компонент, причем тот, который получен из мажорного “педального” компонента. Через 20 ч реакция ФЦП полностью завершается, давая продукт, показанный на рис. 39 справа в виде двух “изомеров” циклобутана.

При облучении видимым светом в кристалле, помимо ФЦП, идет второй динамический процесс – “педальная” изомеризация. Поскольку вероятность осуществления в “предорганизованном димере” вариантов взаимного расположения структурных единиц, благоприятных для ФЦП (*a* и *b* на рис. 37), выше для мажорного компонента, чем для минорного, вначале начинает реагировать почти исключительно мажорный компонент.

Соотношение неупорядоченных компонентов циклобутана отлично от соотношения мажорного и минорного компонентов исходного **СК-8** и составляет 0.8 : 0.2. Через 5 ч облучения, когда соотношение исходных “педальных” изомеров сравнялось, на дальнейшее протекание процесса ФЦП стал заметно влиять процесс “педальной” изомеризации. Только часть изначально минорного компонента **СК-8** перешла в минорный “изомер” циклобутана. Остальная часть под влиянием “педальной” изомеризации перешла в изначально мажорный “педальный” компонент **СК-8**, тем самым повысив вероятность образования из него мажорного “изомера” циклобутана. В результате последнего стало больше, чем было мажорного компонента в исходной смеси “педальных” изомеров.

В кристалле протонированного 15-краун-5-содержащего **НСГ-5**$^+$$ClO_4^-$ [84] существуют две кристаллографически независимые формульные единицы, образующие псевдоцентросимметричный димер (рис. 40), в котором только один из катионов обнаруживает “педальную” неупорядоченность с соотношением “педальных” изомеров 0.53 : 0.47, а вторая молекула находится в более “жестком” кристаллическом окружении, не допускающем “педальной” изомеризации.

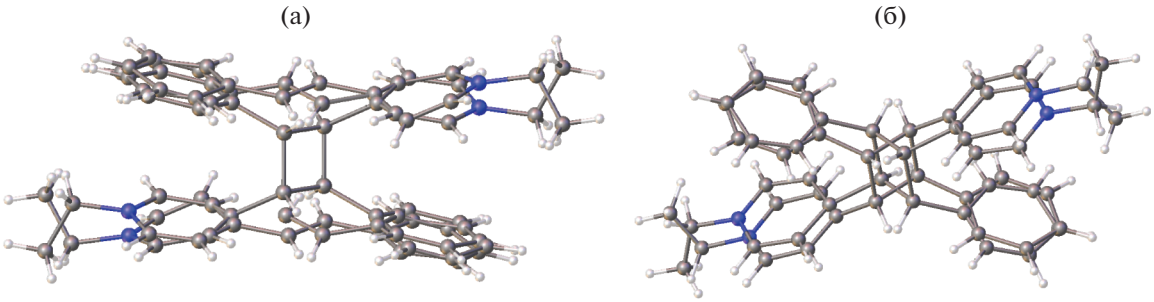
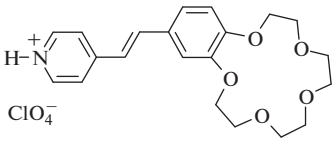


Рис. 39. Структура **СК-8** через 5 (а) и 20 ч облучения видимым светом (б).



НСГ-5$^+$ClO$_4^-$

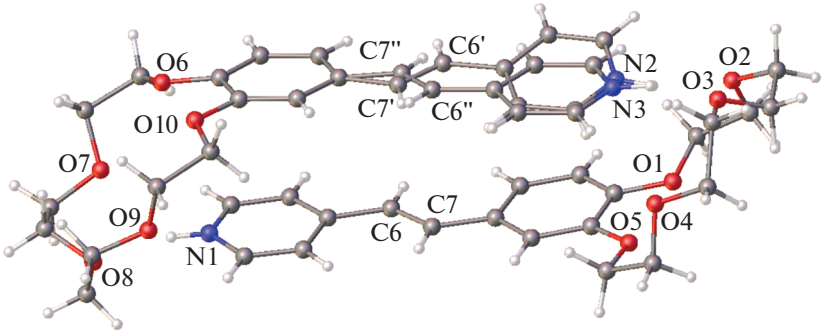


Рис. 40. Структура димерной пары в **НСГ-5**$^+$ClO$_4^-$; расстояния C6...C7" и C7...C6" составляют 3.62 и 3.43 Å соответственно.

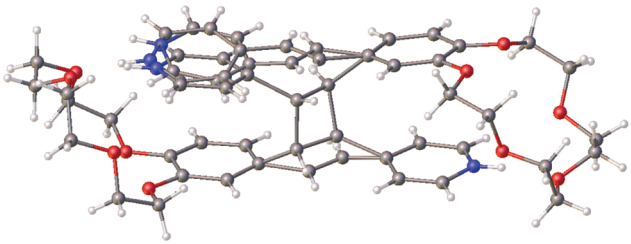


Рис. 41. Строение продукта ФЦП в **НСГ-5**$^+$ClO$_4^-$ после 10 дней облучения видимым светом.

Интересно, что почти параллельное расположение этиленовых фрагментов имеют “нижний” катион и минорный “педальный” компонент верхнего катиона, что должно привести к существенному замедлению реакции ФЦП. Действительно, в течение девяти дней облучения никаких изменений в исходном кристалле не наблюдается. Однако на десятый день ярко-желтый кристалл существенно изменил окраску, став бледно-желтым, что указывало на протекание в нем реакции ФЦП. Рентгеноструктурное исследование установило строение образовавшегося продукта (рис. 41).

В сильно неупорядоченной структуре сосуществуют исходный катион **НСГ-5**$^+$ в виде обоих “педальных” изомеров и фотопродукт.

Облучение этого кристалла было продолжено, и на следующий день он полностью обесцветился. С помощью РСА установлено, что реакция ФЦП в этом соединении полностью завершилась (рис. 42).

Этот факт еще раз подтверждает динамический характер “педальной” неупорядоченности, в результате чего доля расходующегося в ходе ФЦП минорного компонента исходного соединения постоянно восполняется за счет “педальной” изомеризации.

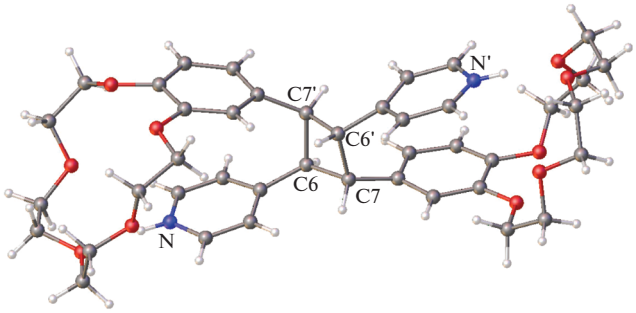


Рис. 42. Строение продукта реакции ФЦП в **НСГ-5**$^{+}ClO_4^{-}$ после 11-дневного облучения видимым светом.

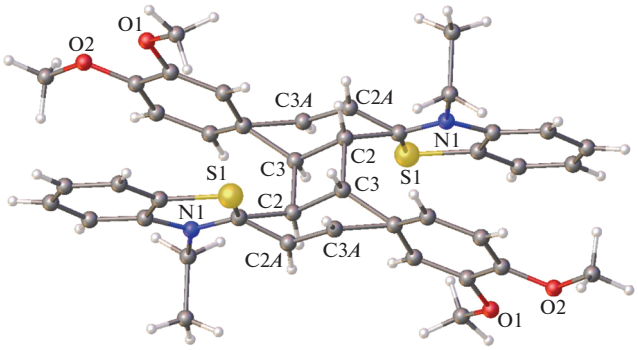


Рис. 43. Неупорядоченная структура, полученная при УФ-облучении циклобутана из **СК-3**.

Таким образом, "педальная" изомеризация замедляет процесс ФЦП, но в отдельных случаях делает возможным его полное осуществление. Кроме того, можно ожидать, что педальная изомеризация сделает возможным осуществление ФЦП в стопках, организованных через оси *2* в случае *a* (рис. 8), когда этиленовые фрагменты димера находятся в скрещенной взаимной ориентации. Однако таких примеров пока не обнаружено.

11.1. Осуществимость в кристалле реакции ретро-ФЦП

Попытка осуществить в кристалле реакцию *ретро*-ФЦП предпринята для описанных выше красителей **СК-3** [99] и **СК-5** (анион BF_4^-, рис. 24 [73]), для которых установлена высокая скорость прямой реакции ФЦП. Для красителя **СК-5** реакция ФЦП сопровождается большим цветовым контрастом исходного соединения и образовавшегося продукта, что позволяет визуально отслеживать протекание обеих реакций.

Монокристалл каждого из циклобутановых продуктов (желто-оранжевый в случае циклобутана из **СК-3** и бесцветный в случае циклобутана из **СК-5**) облучался нефильтрованным УФ-излучением от ртутно-ксеноновой лампы. Спектр этого излучения включал как длинноволновую компоненту, индуцирующую прямую реакцию ФЦП, так и коротковолновую, которая должна индуцировать обратную реакцию – *ретро*-ФЦП. Поэтому в качестве продукта реакции *ретро*-ФЦП в каждом из этих случаев ожидалась неупорядоченная структура, содержащая как циклобутановую компоненту, так и исходный краситель аналогично описанным ранее случаям неполного превращения исходного соединения в циклобутановое производное, показанным на рис. 23, 29 и 34. Более того, не следовало ожидать существенного вклада компоненты исходного красителя в общую неупорядоченную структуру, поскольку на коротковолновую область спектра УФ-лампы приходилось только 10% ее мощности. Однако представлялось важным решение вопроса о принципиальной возможности осуществления обеих реакций, как ФЦП, так и *ретро*-ФЦП, в одном и том же монокристалле.

Существование неупорядоченной системы, включающей в себя как циклобутановый продукт, так и исходный краситель, установлено для УФ-облученного кристалла циклобутана из красителя **СК-3** (рис. 43).

Хотя соотношение вклада циклобутана и исходного красителя составило всего лишь 0.93 : 0.07, осуществление реакции *ретро*-ФЦП установлено надежно.

После 4 ч УФ-облучения кристалла из красителя **СК-5** он приобрел желтую окраску исходного соединения. После этого кристалл вновь установили на дифрактометр и провели новый рентгеновский эксперимент. Результат оказался неожиданным (рис. 44).

Полученная картина напоминает изображенную на рис. 39 для двух ориентаций циклобутана из красителя **СК-8**, соответствующих "педальным" изомерам **СК-8**. Однако УФ-облучению подвергался кристалл, содержащий единственный "изомер" циклобутана, полученный при облучении видимым светом красителя **СК-5**, не проявляющего "педальной" изомеризации. В рассматриваемом случае переход одного "изомера" циклобутана в другой невозможен без разрыва двух σ-связей. Следовательно, реакция *ретро*-ФЦП здесь действительно осуществляется, причем как процесс монокристалл–монокристалл. Отметим, что соотношение "изомеров" циклобутана в этом случае составляет 0.9 : 0.1. По-видимому, при осуществлении обратной реакции меняется кристаллическое окружение структурных единиц, что приводит к появлению возможности "педальной" динамики во вновь образовавшихся структурных единицах **СК-5**. В свою очередь, получившиеся "педальные" изомеры под влиянием видимой компоненты излучения

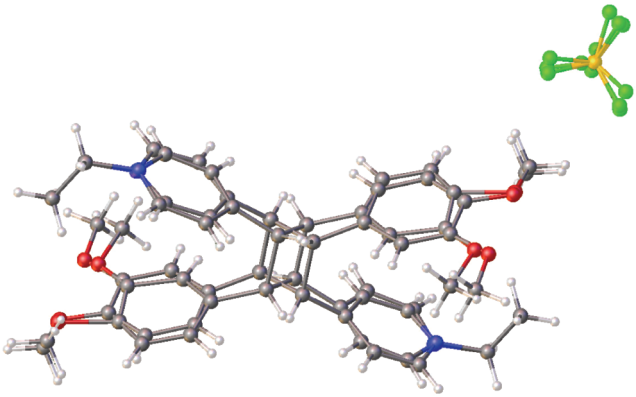


Рис. 44. Строение продукта УФ-облучения кристалла циклобутана из **СК-5**.

переходят в два “изомера” циклобутана. На изменение кристаллического окружения структурных единиц в ходе обеих реакций указывают два обстоятельства. Во-первых, в ходе реакций ФЦП и *ретро*-ФЦП изменение параметров элементарной ячейки достигает 7%. Во-вторых, соотношение ротамеров неупорядоченного аниона BF_4^- существенно меняется: 0.5 : 0.3 : 0.2 в красителе, 0.6 : 0.2 : 0.2 в циклобутане, 0.4 : 0.4 : 0.2 после УФ-облучения.

Следовательно, и в данном случае обе реакции – “туда” и “обратно” – могут осуществляться как процесс монокристалл–монокристалл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования разработано кристаллохимическое описание топохимической реакции [2 + 2]-фотоциклоприсоединения плоских непредельных соединений, установлены причины отсутствия такой реакции для отдельных упаковочных мотивов и условия осуществления реакции без разрушения монокристалла. Предложены подходы для получения кристаллов с нужными упаковочными мотивами путем структурной модификации молекул непредельных соединений, сокристаллизации их с малыми сольватными молекулами, вариации природы аниона, а также доказана возможность осуществления как прямой, так и обратной фотохимических реакций в одном монокристалле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schmidt G.M.J.* // Pure Appl. Chem. 1971. V. 27. P. 647.
2. *Ramamurthy V., Venkatesan K.* // Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 433.
3. *MacGillivray L.R.* // Cryst. Eng. Commun. 2002. V. 4. P. 37.
4. *Theocharis C.R., Jones W.* // Organic Solid State Chemistry / Ed. Desiraju G.R. Amsterdam: Elsevier, 1987. P. 47.
5. *Turowska-Tyrk I.* // J. Phys. Org. Chem. 2004. V. 17. P. 837.
6. *Huang C.-H., Bassani D.M.* // Eur. J. Org. Chem. 2005. P. 4041.
7. *Friščić T., MacGillivray L.R.* // Supramol. Chem. 2005. V. 17. P. 47.
8. *Nagarathinam M., Vittal J.J.* // Macromol. Rapid Commun. 2006. V. 27. P. 1091.
9. *Svoboda J., König B.* // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 5413.
10. *Bučar D.-K., Papaefstathiou G.S., Hamilton T.D. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. P. 4559.
11. *Громов С.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. № 7. С. 1299.
12. *Hoffmann N.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 1052.
13. *MacGillivray L.R.* // J. Org. Chem. 2008. V. 73. P. 3311.
14. *MacGillivray L.R., Papaefstathiou G.S., Friščić T. et al.* // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 280.
15. *Howard J.A.K., Mahon M.F., Raithby P.R. et al.* // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. P. 230.
16. *Briceño A., Hill Y., González T. et al.* // Dalton Trans. 2009. P. 1602.
17. *Yamada S., Tokugawa Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 2098.
18. *Chung J.W., You Y., Huh H.S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 8163.
19. *Mir M.H., Koh L.L., Tan G.K. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 390.
20. *Liu D., Ren Z.-G., Li H.-X. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 4767.
21. *Elacqua E., MacGillivray L.R.* // Eur. J. Org. Chem. 2010. P. 6883.
22. *Bhogala B.R., Captain B., Parthasarathy A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 13434.
23. *Clément S., Meyer F., De Winter J. et al.* // J. Org. Chem. 2010. V. 75. P. 1561.
24. *Linares M., Briceño A.* // New J. Chem. 2010. V. 34. P. 587.
25. *Овчинникова И.Г., Никулов Д.К., Барташевич Е.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 5. С. 805.
26. *Kole G.K., Tan G.K., Vittal J.J.* // J. Org. Chem. 2011. V. 76. P. 7860.
27. *Sonoda Y.* // Molecules. 2011. V. 16. P. 119.
28. *Bučar D.-K., Sen A., Mariappan S.V.S. et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 1790.
29. *Elacqua E., Kaushik P., Groeneman R.H. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 1037.
30. *Овчинникова И.Г., Никулов Д.К., Барташевич Е.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2013. № 8. С. 1739.
31. *Santra R., Garai M., Mondal D. et al.* // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 489.

32. *Bibal B., Mongin C., Bassani D.M.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 4179.
33. *Ramamurthy V., Mondal B.* // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2015. V. 23. P. 68.
34. *Ramamurthy V., Sivaguru J.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 9914.
35. *Bach T., Hehn J.P.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 1000.
36. *Громов С.П.* // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1. С. 29.
37. *Громов С.П., Ушаков Е.Н., Ведерников А.И. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 2009. Т. 45. С. 1.
38. *Громов С.П.* // Обзорный журнал по химии. 2011. Т. 1. С. 3.
39. *Громов С.П., Лобова Н.А., Ведерников А.И. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 6. С. 1179.
40. *Ведерников А.И., Сазонов С.К., Кузьмина Л.Г. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 9. С. 1893.
41. *Громов С.П., Ведерников А.И., Сазонов С.К. и др.* // Патент РФ № 2383571; Бюл. изобр. 2010. № 7.
42. *Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2010. P. 2587.
43. *Pemberton B.C., Ugrinov A., Sivaguru J.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2013. V. 255. P. 10.
44. *Asahara H., Iwamoto T., Kida T. et al.* // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. P. 688.
45. *Vallavoju N., Sivaguru J.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 4084.
46. *Ушаков Е.Н., Громов С.П.* // Успехи химии. 2015. Т. 84. С. 787.
47. *Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Shandarov Yu.A. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 673. P. 99.
48. *Aldoshin S.M., Alfimov M.V., Atovmyan L.O. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 108. P. 1.
49. *Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al.* // Acta Cryst. B. 2016. V. 72. P. 171.
50. *Janiak C.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 3885.
51. *Ведерников А.И., Басок С.С., Громов С.П. и др.* // Журн. орган. химии. 2005. Т. 41. С. 864.
52. *Кузьмина Л.Г., Чураков А.В., Ховард Дж.А.К. и др.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 2. С. 266.
53. *Gromov S.P., Vedernikov A.I., Ushakov E.N. et al.* // New J. Chem. 2005. V. 29. P. 881.
54. *Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A. et al.* // New J. Chem. 2006. V. 30. P. 458.
55. *Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Lobova N.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. P. 151.
56. *Громов С.П., Ведерников А.И., Кузьмина Л.Г. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 1. С. 108.
57. *Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A. et al.* // New J. Chem. 2011. V. 35. P. 724.
58. *Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Efremova A.A. et al.* // J. Org. Chem. 2011. V. 76. P. 6768.
59. *Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. С. 1141.
60. *Ткачев В.В., Атовмян Л.О., Громов С.П. и др.* // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. С. 126.
61. *Alfimov M.V., Churakov A.V., Fedorov Yu.V. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1997. P. 2249.
62. *Alfimov M.V., Gromov S.P., Fedorov Yu.V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 4992.
63. *Fedorova O.A., Fedorov Yu.V., Vedernikov A.I. et al.* // New J. Chem. 2002. V. 26. P. 543.
64. *Кузьмина Л.Г., Чураков А.В., Ховард Дж.А.К. и др.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 664.
65. *Ведерников А.И., Громов С.П., Лобова Н.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 8. С. 1896.
66. *Громов С.П., Ведерников А.И., Лобова Н.А. и др.* // Патент РФ № 2278134; Бюл. изобр. 2006. № 17.
67. *Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A. et al.* // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 980.
68. *Ведерников А.И., Кузьмина Л.Г., Сазонов С.К. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 9. С. 1797.
69. *Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Сазонов С.К. и др.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 460.
70. *Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Ховард Дж.А.К. и др.* // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 7–8. С. 32.
71. *Avakyan V.G., Kondratuk D.V., Vedernikov A.I. et al.* // J. Mol. Struct. 2009. V. 935. P. 136.
72. *Gromov S.P., Dmitrieva S.N., Vedernikov A.I. et al.* // J. Org. Chem. 2013. V. 78. P. 9834.
73. *Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Churakov A.V. et al.* // Cryst. Eng. Commun. 2014. V. 16. P. 5364.
74. *Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Ховард Дж.А.К. и др.* // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. Приложение № 2. С. 308.
75. *Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A. et al.* // J. Org. Chem. 2014. V. 79. P. 11416.
76. *Ушаков Е.Н., Ведерников А.И., Сазонов С.К. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2015. № 3. С. 562.
77. *Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Howard J.A.K. et al.* // Cryst. Eng. Commun. 2015. V. 17. P. 4584.
78. *Fedorov Yu.V., Fedorova O.A., Andryukhina E.N. et al.* // New J. Chem. 2003. V. 27. P. 280.
79. *Андрюхина Е.Н., Машура М.М., Федорова О.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 7. С. 1650.
80. *Федоров Ю.В., Федорова О.А., Шепель Н.Э. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 9. С. 2056.
81. *Fedorov Yu.V., Fedorova O.A., Andryukhina E.N. et al.* // J. Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. P. 1032.
82. *Кузьмина Л.Г., Федорова О.А., Андрюхина Е.Н. и др.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 2. С. 299.
83. *Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Лобова Н.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 6. С. 1161.
84. *Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Сазонов С.К. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 8. С. 1708.
85. *Кузьмина Л.Г., Ситин А.Г., Гулакова Е.Н. и др.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 4. С. 656.
86. *Федоров Ю.В., Черникова Е.Ю., Перегудов А.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 2. С. 274.
87. *Гулакова Е.Н., Ситин А.Г., Кузьмина Л.Г. и др.* // Журн. орган. химии. 2011. Т. 47. С. 253.
88. *Кузьмина Л.Г., Ситин А.Г., Гулакова Е.Н. и др.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 91.
89. *Громов С.П., Сергеев С.А., Дружинин С.И. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 3. С. 530.

90. *Gromov S.P., Vedernikov A.I., Ushakov E.N. et al.* // Helv. Chim. Acta. 2002. V. 85. P. 60.
91. *Ушаков Е.Н., Громов С.П., Кузьмина Л.Г. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 7. С. 1491.
92. *Ушаков Е.Н., Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 1. С. 90.
93. *Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Kuz'mina L.G. et al.* // J. Phys. Org. Chem. 2010. V. 23. P. 195.
94. *Sinnwell M.A., Baltrusaitis J., MacGillivray L.R.* // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. P. 538.
95. *Santra R., Biradha K.* // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. P. 3315.
96. *Kole G.K., Tan G.K., Vittal J.J.* // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. P. 326.
97. *Kole G.K., Medishetty R., Koh L.L. et al.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 6298.
98. *Liu D., Lang J.-P., Abrahams B.F.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 2682.
99. *Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Лермонтова Э.Х. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2013. № 8. С. 1726.
100. *Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Howard J.A.K. et al.* // Cryst. Eng. Commun. 2016. V. 18. P. 7506.
101. *Harada J., Ogawa K.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 3539.
102. *Harada J., Ogawa K.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 2244.
103. *Vande Velde C.M.L., Zeller M., Azov V.A.* // Cryst. Eng. Commun. 2015. V. 17. P. 5751.