

УДК 549:737

**ОСОБЕННОСТИ УПАКОВКИ КАТИОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМАХ
ИОДИДА 18-КРАУН-6-СОДЕРЖАЩЕГО СТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ
И ОСУЩЕСТВИМОСТЬ В НИХ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ
[2+2]-АВТОФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ**

**Л.Г. Кузьмина¹, А.И. Ведерников², Дж.А.К. Ховард³, Э.Х. Лермонтова¹, А.В. Чураков¹,
М.В. Алфимов², С.П. Громов²**

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: kuzmina@igic.ras.ru, lermontova@igic.ras.ru

²Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

E-mail: spgromov@mail.ru, artem@photonics.ru, alfimov@photonics.ru

³Университет г. Дарэм, Великобритания

E-mail: j.a.k.howard@durham.ac.uk

Статья поступила 7 апреля 2014 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование трех кристаллических форм иодида 18-краун-6-содержащего стирилового красителя ряда 4-пиридина (**1**), содержащих разные сольватные молекулы — воду (кристалл **1a**), 2,6-дигидроксиафталин (кристалл **1b**), 1,4-гидрохинон (кристалл **1c**), и дан анализ кристаллических упаковок этих кристаллов, а также ранее исследованных бессольватной формы **1** и кристаллосольвата с бензолом и водой **1d**. Кристаллические упаковки соединений **1a**, **1b**, **1c** и **1d** включают стэкинговый димер катионов красителя, предорганизованный к реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП). При облучении видимым светом этих кристаллов в них протекает реакция ФЦП с образованием centrosymmetric *rcft*-изомера производного циклобутана. В двух первых случаях ФЦП протекает с сохранением монокристалла, а в двух других кристалл превращается в стекло с сохранением исходной формы и блеска образца. В бессольватной кристаллической форме **1** образуются трансляционно-связанные стопки катионов, не согласующиеся с геометрией димера, предорганизованного к ФЦП, и эта кристаллическая форма устойчива к действию света.

Ключевые слова: топохимическая реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения в монокристалле, кристаллическая упаковка, рентгеноструктурное исследование.

ВВЕДЕНИЕ

Твердофазная фотохимически обратимая реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) этиленовых соединений вызывает большой интерес с шестидесятых годов прошлого века, поскольку она представляет простой и доступный способ получения производных циклобутана [1—20]. Вторая волна интереса к ФЦП отмечается после 2007 г., когда возникла необходимость создания новых систем оптической регистрации на базе соединений, которые могут быть участниками фотохимически обратимого процесса ФЦП ↔ *ретро*-ФЦП вследствие существенного изменения спектральных характеристик исходного и образующегося соединений [21, 22]. Реакция ФЦП инициируется видимым светом и светом ближней УФ области как в растворе, так и в твердой фазе, включая монокристаллы, а обратная ей реакция — *ретро*-ФЦП, излучением в коротковолновой области УФ спектра. В большинстве случаев монокристалл в ходе ФЦП

разрушается, превращаясь либо в аморфный порошок, либо стеклообразное состояние. Реакция ФЦП, идущая без разложения монокристалла, представляет особый случай [3—5, 7, 9, 12—14, 20, 23—29]. Причины, почему ФЦП в монокристалле проходит с его разрушением или сохранением, не всегда ясны, но в ряде случаев они становятся очевидными из анализа особенностей кристаллической упаковки исходного соединения.

Изучение процессов ФЦП \leftrightarrow *ретро*-ФЦП в монокристалле, не сопровождающихся его разрушением, представляет особый интерес, поскольку кристалл позволяет проводить процесс "туда-обратно" кристаллографически нелимитированное число раз, что важно в плане создания систем записи и хранения информации.

Изучение кристаллических форм одного и того же красителя позволяет объяснить его фотохимическое поведение в поликристаллических пленках, поскольку оно определяется структурой супрамолекулярных единиц, образующих такие пленки.

В настоящей работе проведено рентгеноструктурное исследование трех кристаллических форм иодида 18-краун-6-содержащего стирилового красителя **1** (схема 1) — гидрата (**1a**), полученного из водно-ацетонитрильного раствора, сокристаллизатов **1** с 2,6-дигидрокси-нафталином (**1b**) и гидрохиноном (**1c**), и проводится сравнение кристаллических упаковок всех кристаллических форм **1**, включая ранее исследованные формы — бессольватную (**1**) и сокристаллизата **1** с бензолом и водой (**1d**) [25, 26].

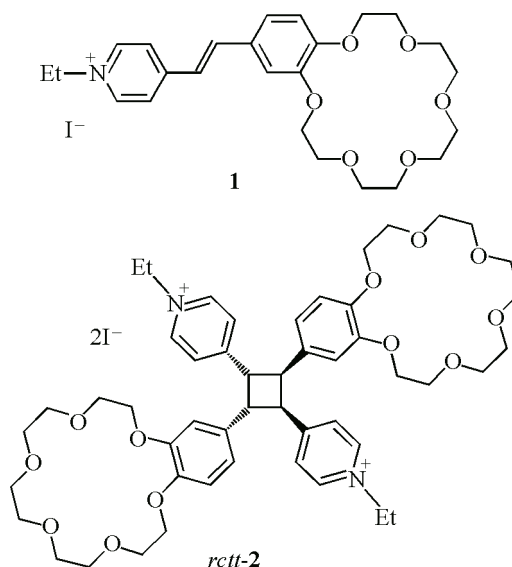


Схема 1. Структурные формулы красителя **1** и циклобутана *rctt-2*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез красителя **1** описан ранее [25]. Ярко-желтые монокристаллы **1a**, **1b**, **1c**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, помещали на дифрактометр CCD SMART-6K под потоком охлажденного азота и проводили измерение их кристаллографических параметров и интенсивностей рентгеновских отражений (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование).

Структуры **1a**, **1b** и **1c** расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода рассчитывали геометрически и уточняли МНК по модели "наездника". Все расчеты проведены с использованием пакета программ Olex-2 [30]. Для кристаллов **1a** была проверена возможность centrosymmetric пространственной группы *Pbcn*. Уточнение структуры МНК привело к значению R_1 , превосходящему 0,15, и сильно вытянутым тепловым эллипсоидам атомов краун-эфирного фрагмента, а также N-этильного заместителя. В то же время уточнение МНК в неcentrosymmetric пространственной группе (*Pca2*₁) при учете рацемического двойничества привело к $R_1 = 0,049$ при почти равном

соотношении вкладов от двойниковых форм. Кроме того, только в одном из двух независимых катионов красителя этильная группа при атоме азота неупорядочена по ряду положений, два из которых превалируют над остальными, и только они были включены в список уточнения атомов. Заселенность положений этих групп оказалась приблизительно равной.

Те же монокристаллы, для которых проводился рентгеновский эксперимент, были подвергнуты облучению видимым светом от лампы накаливания (60 Вт), расположенной на расстоянии около 10 см от образца. После восьми дней облучения кристаллы заметно посветлели, став почти бесцветными. Облученные образцы **2a** и **2b**, полученные из **1a** и **1b** соответственно, сохранились как монокристаллы, хотя даваемые ими рентгеновские отражения существенно ослабли, что вообще типично для кристаллов производных циклобутана, полученных в монокристаллах при облучении исходных этиленовых соединений. Образец **2c** перестал давать дифракционную картину и гаснуть при вращении в поляризованном свете под микроскопом, хотя сохранил блеск и форму. Массивы рентгеновских отражений, снятые с образцов **2a** и **2b**, содержали большое число слабых отражений в области до 50° по 2θ . Отражения легко проиндексировались, и нам удалось расшифровать структуры образовавшихся циклобутановых производных *rctt-2* (см. схему 1). Структуры содержали большое число неупорядоченных фрагментов в области краун-эфирных частей органических дикатионов, что объясняет ослабление интенсивностей измеренных отражений. Качество экспериментальных параметров было недостаточно высоко для получения принятого уровня параметров уточнения структур МНК. Поэтому для объективного доказательства полного превращения исходных соединений в циклобутановые производные мы провели их исследование методом спектроскопии ЯМР ^1H . Сигналы этих образцов в спектрах ЯМР ^1H полностью совпадали с описанными ранее для циклобутанового продукта *rctt-2* [25].

В табл. 1 приведены характеристики рентгеновских экспериментов **1a**, **1b** и **1c**, в табл. 2 — кристаллографические параметры кристаллов **2a** и **2b**.

Структуры депонированы в КБСД под номерами 988498 (**1a**), 988499 (**1b**), 988500 (**1c**), откуда соответствующие CIF-файлы могут быть свободно получены по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение формульных единиц кристаллов **1a**, **1b** и **1c** и обозначения атомов в них показаны на рис. 1.

Кристаллы **1a** содержат по два независимых катиона и аниона, а также шесть молекул воды, две из которых удерживаются вблизи краун-эфирных фрагментов водородными связями $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$. Остальные молекулы воды образуют в кристалле сетку водородных связей как между собой, так и с анионами Γ .

В кристаллах **1b** на одну молекулу красителя приходится одна сольватная молекула 2,6-дигидрокси-нафталина. Одна из независимых сольватных молекул расположена в центре симметрии, а вторая — на оси 2. Последняя неупорядочена по двум положениям, в которых центры тяжести обоих единиц неупорядоченности фактически совпадают.

В кристаллах **1c** катион обнаруживает "педальную" неупорядоченность, типичную для стирловых красителей [25—27, 29] и стирилгетероциклов [31]. Соотношение заселенностей неупорядоченных позиций составляет 0,59:0,41. Эта неупорядоченность является следствием температурно-зависимого процесса твердофазной "педальной" изомеризации в кристалле, когда этиленовый фрагмент прокручивается вокруг своих ординарных связей, а ароматические заместители испытывают лишь незначительные смещения в собственных плоскостях (схема 2).

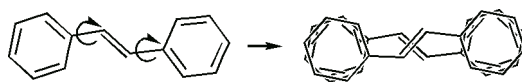


Схема 2. Механизм "педального" движения стирбеноподобных соединений, приводящий к неупорядоченности в твердой фазе

Т а б л и ц а 1

Параметры кристаллов **1a**, **1b** и **1c** и рентгеноструктурные эксперименты

Параметр	1a	1b	1c
Молекулярная формула	C ₂₅ H ₄₀ INO ₉	C ₃₅ H ₄₂ INO ₈	C ₃₄ H ₄₃ INO ₉
Молекулярная масса, г/моль ⁻¹	625,48	731,60	736,59
Цвет, габитус, размер кристалла, мм	Ярко-желтый, пластина, 0,28×0,10×0,03	Ярко-желтый, пластина, 0,36×0,18×0,06	Ярко-желтый, призма, 0,18×0,14×0,08
Температура, К	123,0	120,0	120,0
Сингония	Ромбическая	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	14,7491(3), 27,2301(5), 13,7320(3)	26,0792(13), 8,9609(4), 29,8590(13)	8,9758(4), 9,6290(4), 20,1244(8)
α , β , γ , град.	90, 90, 90	90, 108,240(2), 90	99,505(2), 92,891(2), 92,240(2)
<i>V</i> , Å ³	5515,04(19)	6627,2(5)	1711,26(12)
<i>Z</i>	8	8	2
<i>d</i> _{выч.} , г/см ⁻³	1,507	1,466	1,430
μ (MoK α), мм ⁻¹	1,212	1,019	0,989
Число измеренных отражений	65362	22119	12580
Число независимых отражений [<i>R</i> _{int}]	14659 [<i>R</i> _{int} = 0,0975]	8781 [<i>R</i> _{int} = 0,0363]	8580 [<i>R</i> _{int} = 0,0504]
Число отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	9772	7242	5884
Число переменных уточнения	678	638	615
Добротность по <i>F</i> ²	0,957	1,152	0,996
<i>R</i> -фактор по <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0,0492	<i>R</i> ₁ = 0,0576	<i>R</i> ₁ = 0,0595
<i>R</i> -фактор по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0957	<i>R</i> ₁ = 0,0718	<i>R</i> ₁ = 0,0983
Остаточная электронная плотность ρ_{\min}/ρ_{\max} , е/Å ⁻³	-0,512 / 1,184	-1,540 / 1,138	-0,562 / 1,074

Т а б л и ц а 2

Параметры кристаллов **2a** и **2b**

Параметр	2a	2b
Молекулярная формула	C ₅₀ H ₈₀ I ₂ N ₂ O ₁₈	C ₇₀ H ₈₄ I ₂ N ₂ O ₁₆
Молекулярная масса, г/моль ⁻¹	1250,96	1463,20
Цвет, габитус, размер кристалла, мм	Желтый, пластина, 0,28×0,10×0,03	Желтый, пластина, 0,36×0,18×0,06
Температура, К	120,0	120,0
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пространственная группа	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	15,449(6), 27,305(9), 13,502(5)	27,646(10), 8,947(4), 27,654(11)
α , β , γ , град.	90, 90, 90	90, 104,726(13), 90
<i>V</i> , Å ³	5695(15)	6615(4)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	1,412	1,467

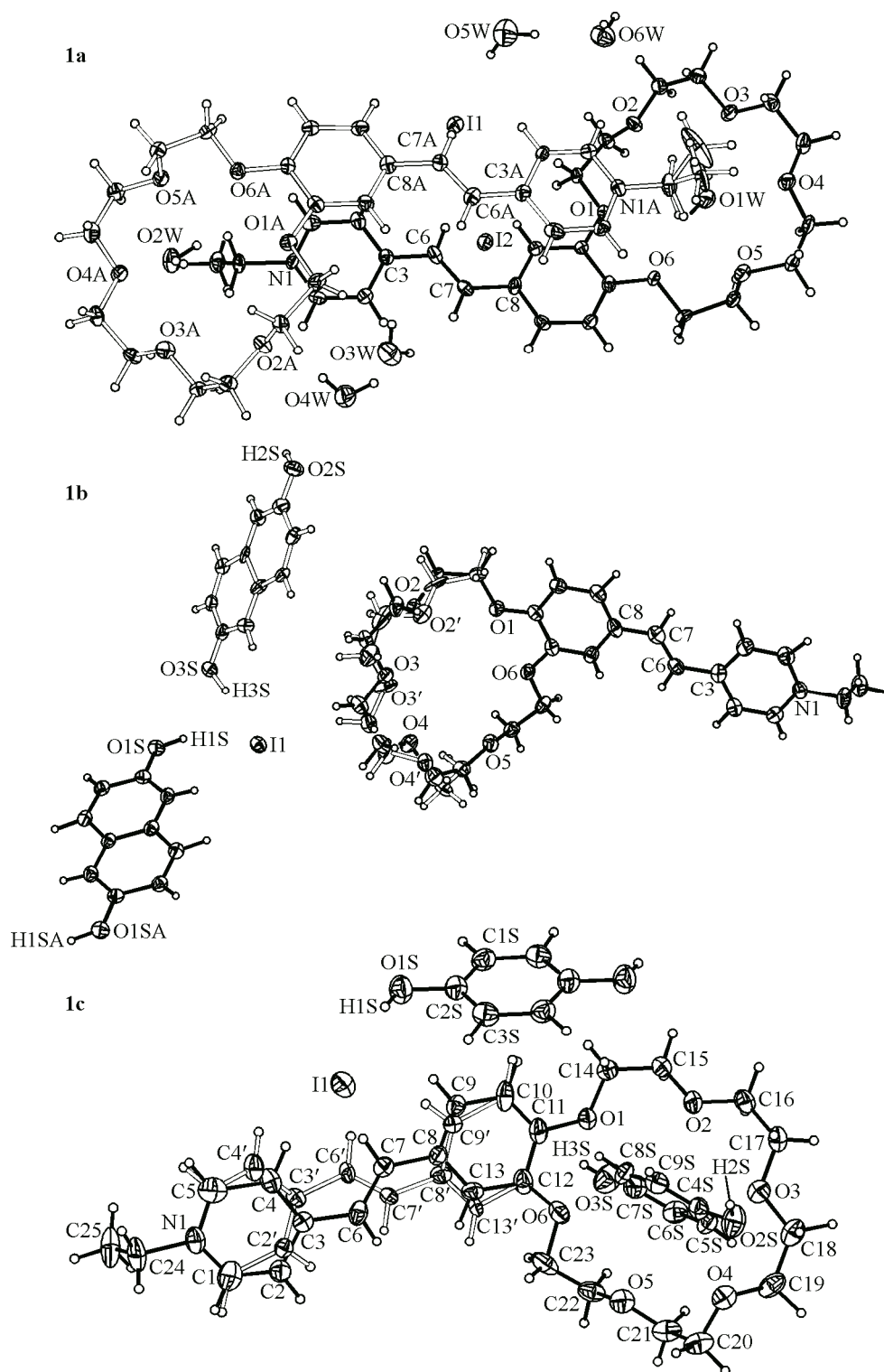


Рис. 1. Строение формульных единиц в кристаллах **1a**, **1b** и **1c**; второй компонент неупорядоченности сольватной молекулы в **1b** (показана полыми линиями) на рисунке не приводится; среднеквадратичные тепловые отклонения учтены с вероятностью 50 %

Впервые этот эффект был обнаружен в кристаллах стильбенов, азобензолов и производных коричной кислоты, и его результатом является "педальная" неупорядоченность этиленового фрагмента в кристалле [32, 33].

Для осуществления реакции ФЦП в твердой фазе необходима особая предорганизация пары этиленовых молекул (схема 3).

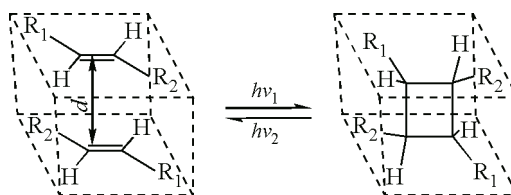


Схема 3. Вид димера, предорганизованного для ФЦП

Две молекулы должны располагаться в параллельных плоскостях, их этиленовые фрагменты должны быть (анти)параллельны, а расстояние между атомами углерода этих фрагментов $d < 4,2 \text{ \AA}$ (правило Шмидта [1]). Такую предорганизацию может создавать кристаллическая упаковка, и тогда реакция ФЦП в монокристалле сможет осуществиться при топохимическом контроле кристаллической решетки.

Анализ кристаллических упаковок плоских сопряженных соединений, содержащихся в Кембриджской базе структурных данных (КБСД [34]), указывает на существование шести канонических структур (схема 4).

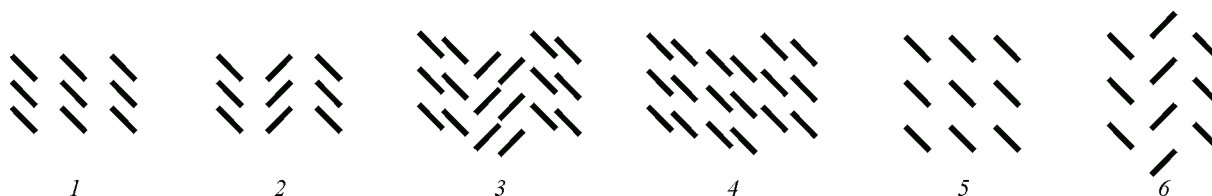


Схема 4. Типы кристаллических упаковок плоских сопряженных соединений; отрезки изображают боковые проекции молекул

Только упаковки типа 1, 2, 3 и 4 могут поддерживать предорганизованный димер этиленовых молекул; упаковки 5 и 6 несовместимы с реакцией ФЦП в кристалле. Формированием этих упаковок управляют слабые направленные $\pi \dots \pi$ -взаимодействия (стэкинг-взаимодействия) между сопряженными молекулами или взаимодействия типа С—Н... π -система. Взаимодействия $\pi \dots \pi$ требуют параллельного или параллельно-сдвинутого, а С—Н... π -система — T -образного расположения молекул или же такого параллельно-сдвинутого, при котором отсутствует взаимное проектирование плоских непердельных молекул [35, 36].

Множество молекул, взаимодействующих по $\pi \dots \pi$ -типу, создает стопочный упаковочный мотив типа 1 или 2 (см. схему 4), а множество молекул, взаимодействующих по типу С—Н... π -система, создает либо паркетный, либо лестничный упаковочный мотив (5 и 6 на схеме 4). Эти два взаимодействия близки по энергии и в разных системах варьируют по величине в небольших пределах (менее 1 ккал/моль). Поэтому реализация определенной упаковки создается тонким балансом множества слабых взаимодействий в кристалле.

Ранее нами установлено [23—29], что в кристаллах стироловых красителей реализуются почти исключительно стопочные архитектуры 1 и 2, а в кристаллах нейтральных стирилгетероциклов — синтетических предшественников соответствующих красителей — остальные четыре.

Кристаллическая упаковка **1a** (рис. 2) представляет исключение. Наиболее близко она соответствует паркетно-димерной упаковке 3, которая ранее не наблюдалась в кристаллах стироловых красителей. Стэкинговые димеры образованы парами кристаллографически независимых катионов красителя, расположенных практически антипараллельно. Расстояния между атомами углерода этиленовых фрагментов соседних катионов равны 3,64/3,67 \AA , что отвечает критерию Шмидта [1]. Поэтому реакция ФЦП в этом кристалле возможна. Затруднить ее мо-

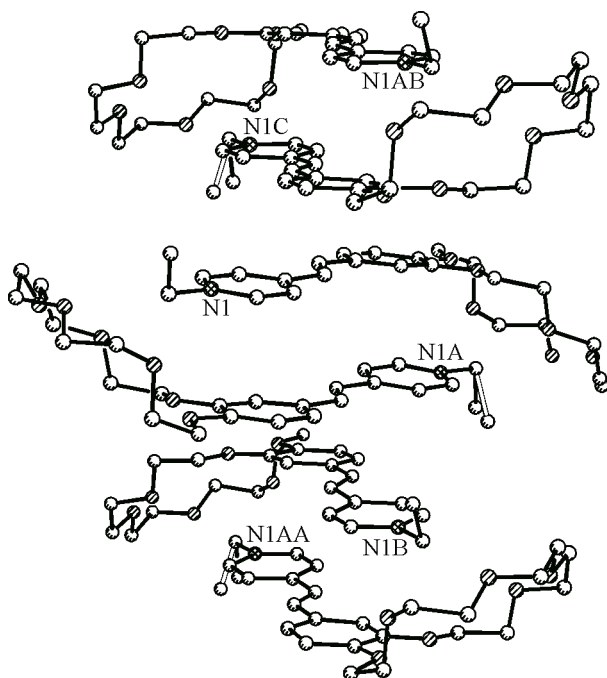


Рис. 2. Фрагмент упаковки катионов и анионов в кристалле **1a**

держат атомы O1W и O2W, задействованы в водородных связях только с атомами кислорода краун-эфирных фрагментов. Кроме того, анионы Г образуют множество контактов с алифатическими С—Н фрагментами на расстояниях 3,14—3,34 Å, типичных для слабых взаимодействий I...H—C [37, 38].

Облучение кристалла **1a** видимым светом в течение восьми дней привело к тому, что он стал заметно светлее, превратившись в соответствующее циклобутановое производное (**2a**).

Кристаллическая упаковка **1b** (рис. 3) является стопочной и относится к типу 2 (см. схему 4). Катионы уложены в стопки (рис. 4), где любая соседняя пара связана центром симмет-

жет лишь система слабых направленных взаимодействий, делающих кристаллическую упаковку более жесткой по отношению к атомным смещениям, необходимым в ходе ФЦП. Анионы П1 и П2 образуют по паре водородных связей с молекулами воды O3W, O5W и O3W, O4W соответственно. Расстояния от ионов Г до атомов Н соответствующих молекул воды варьируют от 2,52 до 2,98 Å. Молекула воды, содержащая атом O3W, выполняет роль мостика между анионами Г и также участвует в водородной связи с молекулой воды, содержащей атом O6W (O...O 2,79 Å). Последняя молекула воды связывается водородными связями с молекулами воды, содержащими атомы O5W и O4W, координированные к Г (O...O 2,78 и 2,77 Å). Молекулы воды, со-

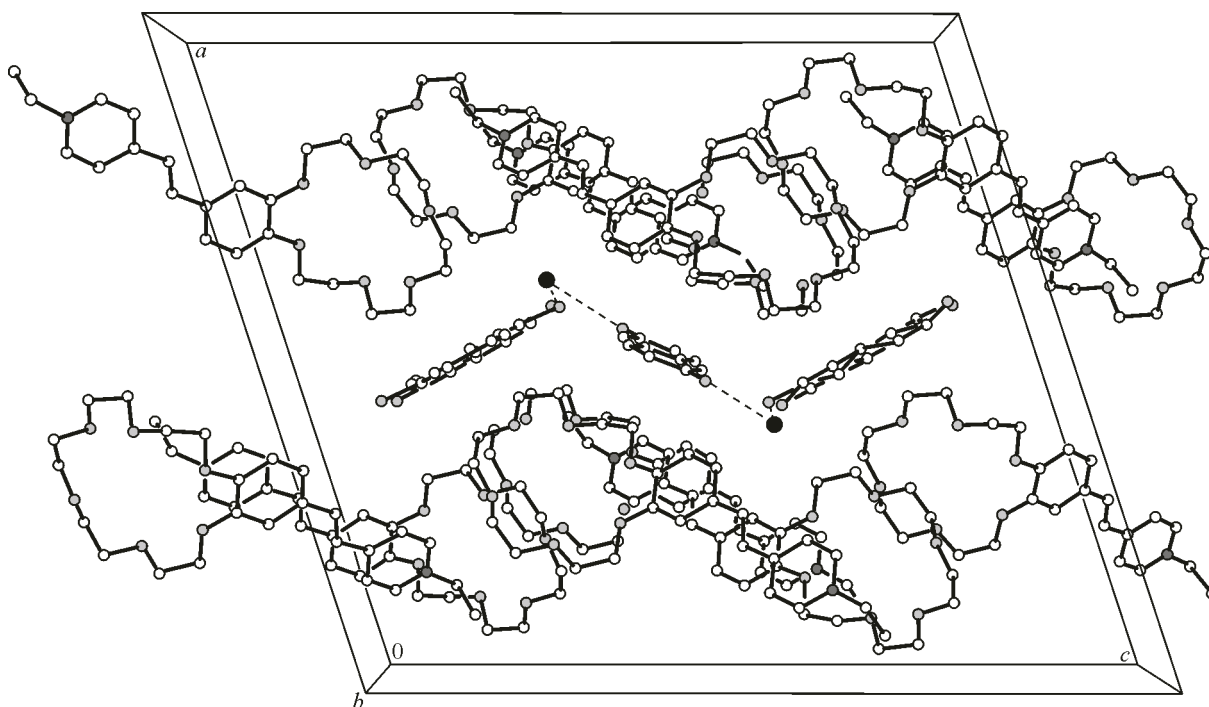


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки **1b**

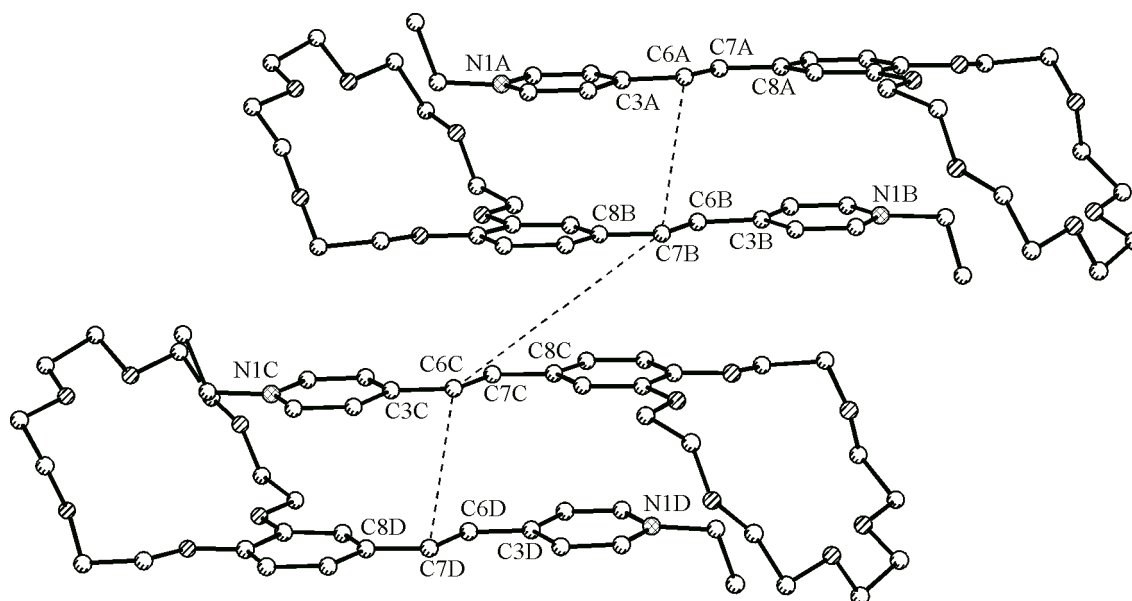


Рис. 4. Вид стопок, образуемых катионами в кристаллах **1b**

рии. Поскольку два соседних центра симметрии относятся к разным кристаллографическим системам, то в последовательных катионах стопки — $A-B-C-D$ — пары $A-B$ и $B-C$ неэквивалентны, но эквивалентны пары $A-B$ и $C-D$, т.е. эквивалентны пары через одну. Таким образом, стопка разбивается на димеры с разными расстояниями d в димере (d_1) и между димерами (d_2). Такой вид стопки несомненно предорганизует катионы благоприятным для ФЦП образом. Ранее мы показали [27, 29], что прохождению реакции ФЦП без разрушения монокристалла способствует условие $d_1 < 4,2 \text{ \AA} < d_2$. Действительно, для сохранения монокристалла в ходе ФЦП правило Шмидта должно выполняться только для кристаллографически эквивалентных пар катионов в стопке. В том случае, если оба расстояния d соответствуют критерию Шмидта ($d_1, d_2 < 4,2 \text{ \AA}$), реакция ФЦП возможна в любой паре катионов в стопке, включая кристаллографически неэквивалентные. В ходе реакции такая ситуация с неизбежностью приведет к нарушению общей симметрии кристалла, т.е. к его деградации.

В кристаллах **1b** расстояния d_1 и d_2 равны 3,71 и 6,00 \AA соответственно, т.е. условие $d_1 < 4,2 \text{ \AA} < d_2$ в данном случае выполняется.

Еще одним условием осуществимости ФЦП в кристалле без его разрушения является наличие "подвижной" оболочки вокруг "предорганизованного димера", которую создают подвижные структурные единицы кристалла — анионы, алифатические фрагменты катиона, сольватные молекулы [23—27, 29, 31]. В кристалле **1b** слои, образованные стопками катионов, чередуются с гофрированными рыхлыми слоями, образованными иодид-ионами и сольватными молекулами 2,6-дигидроксинафталина (см. рис. 4). Такие рыхлые и достаточно подвижные слои способны обеспечить минимизацию стерических напряжений в кристалле, обусловленных большими атомными смещениями в ходе ФЦП.

Таким образом, анализ кристаллических упаковок **1a** и **1b** свидетельствует о возможности протекания в этих монокристаллах реакции ФЦП без разрушения монокристалла, что в действительности и происходит. Ухудшение качества рентгеновского эксперимента в ходе ФЦП для **1a** и **1b** не связано с механическим разрушением монокристаллов, а лишь с накоплением в них неупорядоченной фазы.

При осуществлении реакции ФЦП в монокристаллах **1a** и **1b** происходит заметное изменение параметров кристаллической ячейки (см. табл. 2). Например, изменение параметра кристаллической ячейки b в системе **1b/2b** достигает 7%. Однако изменение объема кристаллической ячейки в этой системе весьма незначительно (0,2%), а в системе **1a/2a** оно составляет

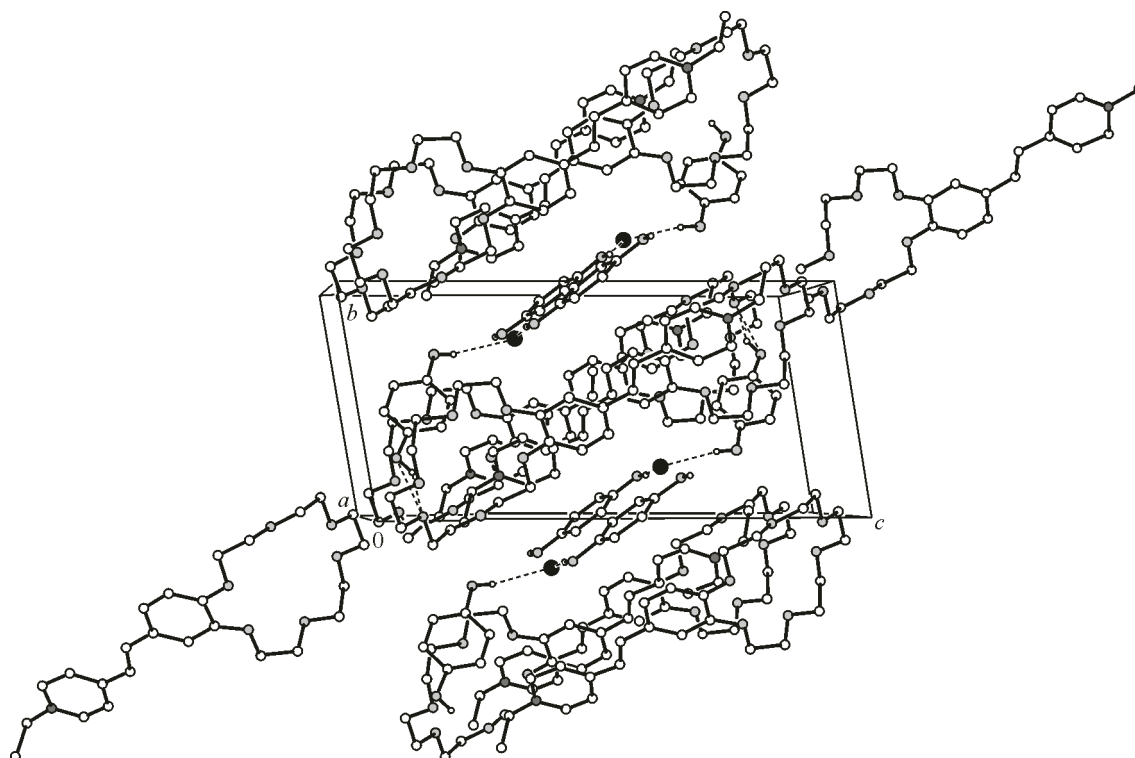


Рис. 5. Кристаллическая упаковка **1c**

3,3 %. При таких изменениях кристаллических ячеек отсутствуют признаки механического разрушения монокристаллов, т.е. кристаллы не мутнеют и не покрываются трещинами.

Кристаллическая упаковка **1c** (рис. 5) качественно очень близка к упаковке **1b** (см. рис. 3). Стопки из катионов образуют слои, чередующиеся с рыхло упакованными слоями, образованными анионами и сольватными молекулами.

Строение стопок в **1c** (рис. 6) и **1b** (см. рис. 4) также аналогично.

Стопка разбивается на димеры, сильно сдвинутые по отношению друг к другу в параллельных плоскостях, так что расстояние d_2 между димерами в стопке ($6,36 \text{ \AA}$) оказывается зна-

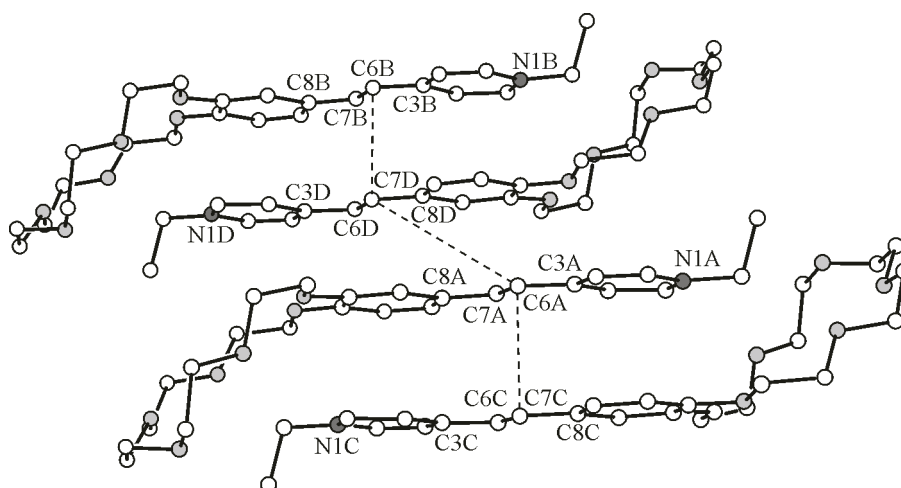


Рис. 6. Строение стопок из катионов в **1c**; показана стопка, образованная только преобладающими компонентами "педальной" неупорядоченности

чительно увеличенным по сравнению с расстоянием d_1 (3,52 Å) в димере. Расстояния d_1 и d_2 в димере удовлетворяют соотношению $d_1 < 4,2 \text{ Å} < d_2$, при котором ФЦП может протекать без разложения монокристалла. Реакция ФЦП в этом монокристалле проходит с полным превращением исходного красителя в соответствующий циклобутан, о чем свидетельствует ЯМР ^1H спектроскопическое исследование кристаллов **1c**, облученных видимым светом. При этом монокристаллы также не подвергаются механическому разрушению. Образец, подвергнутый рентгеноструктурному анализу и последующему облучению на свету, сохраняет форму, прозрачность и блеск граней, но перестает давать рентгеновские отражения и не гаснет при вращении в поляризованном свете под микроскопом. Можно предположить, что в данном образце произошло дальнейшее накопление неупорядоченной фазы, приведшее к полному исчезновению рентгеновских отражений.

Тогда возникает вопрос, что послужило причиной увеличения содержания неупорядоченной фазы? Выше уже отмечалось присутствие в кристалле "педальной" неупорядоченности, свидетельствующей о существовании в кристалле температурно-зависимого динамического процесса "педальной" изомеризации, который неизбежно ведет как к увеличению вклада неупорядоченной фазы, так и к замедлению реакции ФЦП в монокристалле. Действительно, в каждый момент времени в "предорганизованном" димере, компоненты которого участвуют в процессе "педального" движения, можно выделить четыре варианта взаимного расположения соседних этиленовых фрагментов (схема 5):

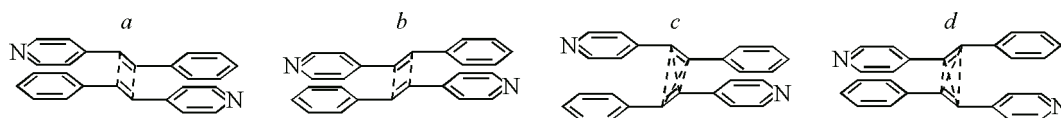


Схема 5. Варианты взаимного расположения этиленовых фрагментов в параллельном димере, компоненты которого испытывают "педальную" изомеризацию

Только два из них (*a* и *b*) удовлетворяют условию начала реакции, так как содержат ориентированные антипараллельно этиленовые фрагменты, тогда как в двух других вариантах (*c* и *d*) взаимное расположение этих фрагментов является скрещенным. Поскольку педальная изомеризация — процесс динамический, то рано или поздно во всех димерах с неизбежностью возникнет состояние предорганизации к ФЦП, и эта реакция осуществится. При этом конечный образец будет содержать циклобутан в двух ориентациях, которые соответствуют как двум преобладающим, так и двум минорным "педальным" изомерам. Таким образом, в продукте реакции ФЦП, осуществившейся в **1c**, возникает и еще один элемент неупорядоченности, что приводит к утере признаков кристалличности. По-видимому, в результате ФЦП в данном случае получено не истинное аморфное состояние. Скорее всего, это — псевдо-аморфное состояние, при котором по крайней мере центры тяжести структурных единиц сохраняют свое положение в кристалле и подчиняются законам симметрии исходного образца.

Аналогичный переход к псевдоаморфному состоянию ранее отмечен и для кристаллической формы **1d**, содержащей в качестве сольватов одну молекулу воды и половину молекулы бензола, занимающей частное положение в центре симметрии кристалла [25, 26]. Кристаллическая упаковка **1d** аналогична упаковкам **1b** и **1c**. Увеличение вклада неупорядоченной формы в этом случае может быть обусловлено возникновением неупорядоченного расположения анионов Г, что вообще характерно для структур органических катионов с этим противоионом.

Принципиально иной упаковочный мотив обнаружен для бессольватной формы красителя **1** [25, 26]. В кристалле **1** существуют трансляционно-связанные стопки катионов, изображенные на схеме 6. В них взаимное расположение катионов "голова-к-голове". Такой вид стопок наблюдается для стироловых красителей менее чем в 10 % случаев.

Этиленовые фрагменты любых двух соседних катионов расположены строго параллельно, и все расстояния d идентичны. Осуществление одного акта ФЦП в системе с такой геометрией

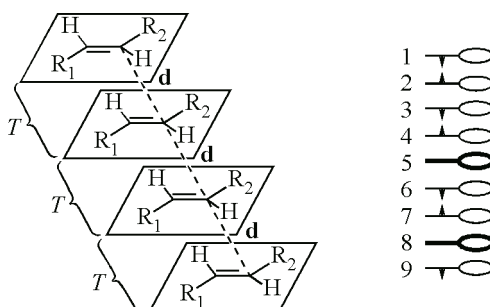


Схема 6. Трансляционно-связанный упаковочный мотив несимметричных этиленовых соединений; справа в стопке утолщенными линиями выделены "лишние" структурные единицы, возникающие в ходе ФЦП

приводит к нарушению локальной симметрии и возникновению дефекта. Развитие реакции ФЦП по кристаллу должно сопровождаться нарушением его общей симметрии еще и потому, что пары, в которых может осуществляться ФЦП, возникают по стопке статистически, что с неизбежностью должно приводить к появлению "лишних", непарных структурных единиц (см. схему 6, справа). Поэтому реакция ФЦП с сохранением монокристалла в трансляционно-связанных стопках принципиально невозможна.

В стироловых красителях она не может протекать еще и потому, что расстояния d в них, как правило, превышают 5 \AA , т.е. непредельные фрагменты сильно сдвинуты в параллельных плоскостях. Этот сдвиг обусловлен кулоновским отталкиванием одноименно заряженных фрагментов катионов, которое в данном случае разрешается путем сдвига молекул в параллельных плоскостях (схема 7).

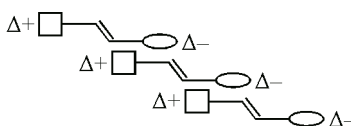


Схема 7. Взаимное смещение одноименно заряженных структурных единиц в трансляционно-связанной стопке

Хотя монокристаллы стироловых красителей с трансляционно-связанным упаковочным мотивом устойчивы к действию света, в поликристаллических пленках с такой архитектурой реакция ФЦП может происходить, поскольку мелкокристаллические образования допускают существенное взаимное смещение структурных единиц. При этом должен образовываться иной изомер циклобутана.

Однако исследование методом спектроскопии ЯМР ^1H продуктов реакции ФЦП в поликристаллической пленке **1** при ее облучении видимым светом обнаруживает присутствие только одного *rcft*-изомера производного циклобутана **2** (см. схему 1). Это свидетельствует о том, что в условиях быстрого формирования мелкокристаллической фазы поликристаллической пленки **1** в ней не образуются трансляционно-связанные стопочные формы типа "голова-к-голове".

ВЫВОДЫ

1. В кристаллических формах краун-содержащего стиролового красителя **1** наиболее предпочтительна центросимметрично-связанная стопочная упаковка молекулярных катионов, в которой выполняется критерий Шмидта и соотношение $d_1 < 4,2 \text{ \AA} < d_2$. Это благоприятно для осуществления реакции ФЦП без деградации монокристалла. В ходе ФЦП образуется единственный центросимметричный *rcft*-изомер производного циклобутана.

2. Стекла, в которые превращаются облученные монокристаллы, скорее являются псевдоаморфными состояниями, в которых отсутствует полная хаотичность расположения молекул.

К возникновению аморфной фазы приводит нарастание неупорядоченности в исходном кристалле, что сопровождается ослаблением интенсивностей отражений до их полного исчезновения при отсутствии механического разрушения образца. Поэтому в определенном смысле реакция ФЦП во всех сольватированных кристаллических формах **1** является реакцией без разрушения монокристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00012), Президиума РАН (грант № 9П11), Центра фотохимии РАН, а также Королевского научного общества Великобритании и Королевского химического общества Великобритании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidt G.J.M. // J. Pure Appl. Chem. – 1971. – **27**. – P. 647.
2. Ramamurthy V., Venkatesan K. // Chem. Rev. – 1987. – **87**. – P. 433.
3. MacGillivray L.R. // Cryst. Eng. Comm. – 2002. – **4**, N 7. – P. 37.
4. Turowska-Tyrk I. // J. Phys. Org. Chem. – 2004. – **17**. – P. 837.
5. Huang C.-H., Bassani D.M. // Eur. J. Org. Chem. – 2005. – P. 4041.
6. Friščić T., MacGillivray L.R. // Supramol. Chem. – 2005. – **17**. – P. 47.
7. Nagarathinam M., Vittal J.J. // Macromol. Rapid Commun. – 2006. – **27**. – P. 1091.
8. Svoboda J., König B. // Chem. Rev. – 2006. – **106**. – P. 5413.
9. Bučar D.-K., Papaefstathiou G.S., Hamilton T.D. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – P. 4559.
10. Громов С.П. // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – **57**. – С. 1299 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2008. – **57**. – P. 1325].
11. Hoffmann N. // Chem. Rev. – 2008. – **108**. – P. 1052.
12. MacGillivray L.R. // J. Org. Chem. – 2008. – **73**. – P. 3311.
13. MacGillivray L.R., Papaefstathiou G.S., Friščić T. et al. // Acc. Chem. Res. – 2008. – **41**. – P. 280.
14. Mir M.H., Koh L.L., Tan G.K. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – **49**. – P. 390.
15. Elacqua E., MacGillivray L.R. // Eur. J. Org. Chem. – 2010. – P. 6883.
16. Bhogala B.R., Captain B., Parthasarathy A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2010. – **132**. – P. 13434.
17. Sonoda Y. // Molecules. – 2011. – **16**. – P. 119.
18. Elacqua E., Kaushik P., Groeneman R.H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. – **51**. – P. 1037.
19. Santra R., Garai M., Mondal D. et al. // Chem. Eur. J. – 2013. – **19**. – P. 489.
20. Bhattacharya S., Stojaković J., Saha B.K. et al. // Org. Lett. – 2013. – **15**. – P. 744.
21. Zhuang F., Li J., Jiang G., Tang H. et al. // Chem. Mater. – 2008. – **20**. – P. 1194.
22. Papagni A., Del Buttero P., Bertarelli C. et al. // New J. Chem. – 2010. – **34**. – P. 2612.
23. Ведерников А.И., Громов С.П., Лобова Н.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – **54**. – С. 1896 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2005. – **54**. – P. 1954].
24. Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A. et al. // New J. Chem. – 2007. – **31**. – P. 980.
25. Ведерников А.И., Кузьмина Л.Г., Сазонов С.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. – **56**. – С. 1797 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2007. – **56**. – P. 1860].
26. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Сазонов С.К. и др. // Кристаллография. – 2008. – **53**. – С. 460 [Crystallogr. Repts. – 2008. – **53**. – P. 428].
27. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Ховард Дж.А.К. и др. // Российские нанотехнологии. – 2008. – **3**, № 7-8. – С. 32 [Nanotechnologies in Russia. – 2008. – **3**. – P. 408].
28. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G. et al. // Eur. J. Org. Chem. – 2010. – P. 2587.
29. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Сазонов С.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – **60**. – С. 1708 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2011. – **60**. – P. 1734].
30. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2009. – **42**. – P. 339.
31. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Лобова Н.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2009. – **58**. – С. 1161 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2009. – **58**. – P. 1192].
32. Harada J., Ogawa K. // J. Amer. Chem. Soc. – 2004. – **126**. – P. 3539.
33. Harada J., Ogawa K. // Chem. Soc. Rev. – 2009. – **38**. – P. 2244.
34. Allen F.H. // Acta Cryst. Sect B. – 2002. – **B58**. – P. 407.
35. Muller-Dethlefs K., Hobza P. // Chem. Rev. – 2000. – **100**. – P. 143.
36. Janiak C. // Dalton Trans. – 2000. – P. 3885.
37. Steiner T. // Acta Crystallogr. – 1998. – **B54**. – P. 456.
38. Dickie D.A., Abeysekera D., VcKenzie I.D. et al. // Cryst. Eng. – 2003. – **6**. – P. 79.