

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ УПАКОВКИ  
ПРОИЗВОДНЫХ 2-СТИРИЛХИНОКСАЛИНА© 2012 г. Л. Г. Кузьмина, А. Г. Ситин\*, Е. Н. Гулакова\*\*, О. А. Федорова\*\*,  
Э. Х. Лермонтова, А. В. Чураков

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

E-mail: kuzmina@igic.ras.ru

\*Российский химико-технологический университет, Москва

\*\*Институт элементоорганических соединений РАН, Москва

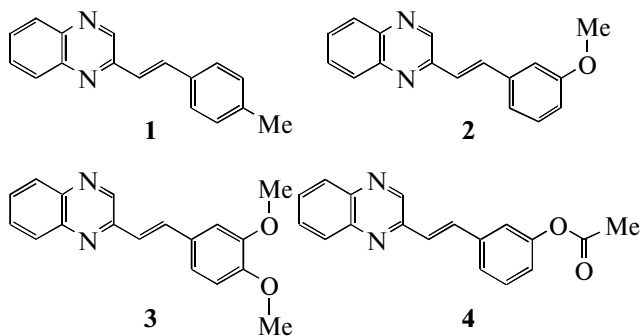
Поступила в редакцию 16.03.2011 г.

Определены кристаллическая и молекулярная структуры производных 2-стирилхиноксалина с различными заместителями в стироловом фрагменте. Степень планарности исследованных молекул варьирует в очень широких пределах – от 1.7° до 33.5°. В этиленовом фрагменте двойная связь существенно локализована. В кристаллах метокси- и оксиацетил- производных 2-стирилхиноксалина обнаружена “педальная” неупорядоченность этиленового фрагмента. Ни в одной из упаковок не обнаружено упаковочных мотивов, благоприятных для реакции фотоциклоприсоединения (ФЦП) с сохранением монокристалла. Кристаллические упаковки этих соединений и 2-(4-метилстирил)хиноксалина характеризуются стопочным мотивом типа “голова-к-голове”, который исключает возможность ФЦП с сохранением монокристалла, но не исключает такой реакции в поликристаллических пленках. Кристаллическая упаковка 2-(3,4-диметоксистирил)хиноксалина не содержит элементов со стэкинг-взаимодействиями.

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа проведена в продолжение начатых ранее исследований молекулярной и кристаллической структуры стирилгетероциклов и соответствующих им стироловых красителей [1–9]. Эти соединения общей формулы  $\text{Het}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$  и  $[\text{Het}^+-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}]\text{X}^-$  (Het = азотсодержащий гетероцикл,  $\text{X}^-$  – противоион) могут вступать в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) при облучении их видимым светом или светом ближней УФ-области. В результате реакции ФЦП образуются производные циклобутана, которые сложно получить иными синтетическими способами. Однако основной интерес к реакции ФЦП обусловлен открывающейся возможностью создания на ее основе устройств записи и хранения информации [10]. Реакция ФЦП известна с начала XX в., но ее детальное изучение относится к 1960–80 гг. [10–13]. ФЦП может проходить в различных средах, не требуя растворителя или повышенной температуры. Наибольший интерес вызывает реакция ФЦП в твердом состоянии – в тонких поликристаллических пленках и монокристаллах. В монокристаллах реакция ФЦП может сопровождаться разрушением монокристалла, но в некоторых случаях эта реакция идет как процесс монокристалл–монокристалл, т.е. без разрушения монокристалла [1–8, 14–20]. В любом случае для осуществления ФЦП необходима предорганизация пары этиленовых групп в виде

димера с параллельным расположением двойных связей на расстоянии друг от друга, не превышающем 4.2 Å (критерий Шмидбаура). Такое взаимное расположение молекул в кристалле могут поддерживать только некоторые кристаллические упаковки, поэтому важно исследовать их вариации в родственных соединениях и попытаться установить, что влияет на выбор соединением нужной для ФЦП упаковки. С этой целью в настоящей работе проведены рентгеноструктурные исследования четырех стирилгетероциклов хиноксалинового ряда, в которых за счет включения заместителей разной формы варьируются внешние очертания молекул при малом различии их электронного влияния на распределение  $\pi$ -электронной плотности в этиленовом фрагменте:



**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Химическая формула	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> ( <b>1</b> )	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O ( <b>2</b> )
<i>M</i>	246.30	262.30
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	моноклинная, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /с, 4	ромбическая, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> , 4
<i>a</i> , Å	11.888(6)	6.5510(10)
<i>b</i> , Å	4.710(2)	11.5616(17)
<i>c</i> , Å	23.005(11)	17.642(3)
β, град	93.623(8)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1285.5(11)	1336.2(3)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	1.273	1.304
Излучение; λ, Å	MoK <sub>α</sub> ; 0.71073	MoK <sub>α</sub> ; 0.71073
μ, см <sup>-1</sup>	0.076	0.083
<i>T</i> , К	153(2)	153(2)
Размер образца, мм	0.44 × 0.18 × 0.08	0.60 × 0.34 × 0.28
Дифрактометр	Bruker SMART-APEX-2	Bruker SMART-APEX-2
Тип сканирования	ω	ω
Учет поглощения; <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	не учитывалось	не учитывалось
θ <sub>max</sub> , град	30.52	29.98
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Число отражений: измеренных/независимых ( <i>N</i> <sub>1</sub> ), <i>R<sub>int</sub></i> /с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ) ( <i>N</i> <sub>2</sub> )	12731/3880, 0.0517/2213	13821/3872, 0.0240/3551
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>
Весовая схема	1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) + (0.0887 <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 0.0000 <i>P</i> ]; <i>P</i> = ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3	1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) + (0.0687 <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 0.23 <i>P</i> ]; <i>P</i> = ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Число параметров	228	222
Учет экстинкции	не учитывалась	не учитывалась
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 по <i>N</i> <sub>2</sub>	0.1083/0.1769	0.0441/0.1152
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 по <i>N</i> <sub>1</sub>	0.0556/0.1411	0.0403/0.1123
<i>S</i>	0.996	1.031
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub>	-0.186/0.301	-0.469/0.246
Программы	SAINT [21], SHELXTL-Plus [22]	

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы всех соединений, пригодные для рентгеноструктурного исследования, выращены путем медленного испарения их ацетонитрил-бензольных растворов. Каждый монокристалл помещали на дифрактометр, где проводилась съемка под потоком охлажденного азота. Кристаллографические характеристики, данные рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1, 2.

Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода выявлены в разностном синтезе Фурье, но для дальнейшего уточнения структуры в список координат атомов введены их рассчитанные позиционные параметры. Окончательное уточнение структур проводилось для ато-

мов водорода в изотропном приближении в структуре **1** и по модели “наездника” в структурах **2**, **3**, **4**. В кристаллах **2** и **4** обнаружена “педальная” неупорядоченность молекул [23–24]. В структуре **2** соотношение мажорной и минорной компонент неупорядоченности составляет 0.88 : 0.12. Вклад минорной компоненты невелик, но отказ от его учета повышает *R*-фактор окончательной структуры более чем в 2 раза. В структуре **4** содержатся две кристаллографически независимые молекулы, одна из которых занимает единственное положение, а вторая неупорядочена по двум позициям “педальной” неупорядоченности с соотношением заселенностей 0.75:0.25.

Координаты атомов и другие экспериментальные данные депонированы в КБСД под номерами 816682 (**1**), 816683 (**2**), 816684 (**3**), 816685 (**4**).

**Таблица 2.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры **3** и **4**

Химическая формула	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( <b>3</b> )	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( <b>4</b> )
<i>M</i>	292.33	290.31
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	ромбическая, <i>Pbca</i> , 8	моноклинная, <i>P2<sub>1</sub>/c</i> , 8
<i>a</i> , Å	13.323(2)	28.091(5)
<i>b</i> , Å	8.5813(15)	6.2543(10)
<i>c</i> , Å	25.240(4)	16.903(3)
β, град	90	104.360(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2885.6(9)	2876.9(8)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	1.346	1.341
Излучение; λ, Å	MoK <sub>α</sub> ; 0.71073	MoK <sub>α</sub> ; 0.71073
μ, см <sup>-1</sup>	0.089	0.089
<i>T</i> , К	153(2)	153(2)
Размер образца, мм	0.50 × 0.03 × 0.03	0.28 × 0.22 × 0.08
Дифрактометр	Bruker SMART-APEX-2	Bruker SMART-APEX-2
Тип сканирования	ω	ω
Учет поглощения; <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	не учитывалось	не учитывалось
θ <sub>max</sub> , град	28.00	29.00
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 37, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Число отражений: измеренных/независимых ( <i>N<sub>1</sub></i> ), <i>R<sub>int</sub></i> /с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ) ( <i>N<sub>2</sub></i> )	27724/3483, 0.1891/1738	19090/6867, 0.0789/3299
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>
Весовая схема	1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) + (0.0270 <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 0.0000 <i>P</i> ]; <i>P</i> = ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3	1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) + (0.0518 <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 0.0000 <i>P</i> ]; <i>P</i> = ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Число параметров	200	459
Учет экстинкции	не учитывалась	не учитывалась
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 по <i>N<sub>2</sub></i>	0.1094/0.1004	0.1425/0.1272
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 по <i>N<sub>1</sub></i>	0.0455/0.0902	0.0580/0.1081
<i>S</i>	0.798	0.883
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub>	-0.196/0.249	-0.328/0.429

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Молекулярная геометрия.** Строение молекул четырех исследованных соединений показано на рис. 1–4. Обнаруженная в кристаллах **2** и **4** так называемая “педальная” неупорядоченность является следствием температурно зависимого динамического процесса “педальной изомеризации” [23, 24]. Этот процесс состоит в прокручивании этиленового фрагмента в системе С–СН=СН–С вокруг ординарных связей С–С, при котором ароматические заместители испытывают лишь небольшое смещение в собственных плоскостях. Ранее “педальная неупорядоченность” наблюдалась неоднократно в кристаллических структурах как нейтральных стирилгетероциклов Аг–СН=СН–Нет, так и соответствующих красителей [Аг–СН=СН–Нет]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (Нет = азотсодержащий гетероцикл, X<sup>-</sup> = противоион) [5–9].

В производных 2-стирилхиноксалина **1–4** планарность молекул выдерживается в разной степени. Двугранные углы между плоскостью этиленового фрагмента С1–С2=С3–С4 и плоскостью бензольного кольца, между плоскостью этиленового фрагмента и шестичленным *N*-содержащего гетероцикла, а также между плоскостями бензольного кольца и гетероцикла составляют 4.8°, 8.4, 13.1° в **1**, 1.0°, 1.7°, 1.7° в мажорном компоненте **2**, 17.3°, 16.3°, 33.5° в **3**, 4.2°, 9.8°, 10.1° в упорядоченной молекуле **4** и 17.0°, 9.8° и 26.2° в мажорном компоненте неупорядоченной молекулы **4** соответственно. Длины связей в этиленовой системе С<sub>Аг</sub>–СН=СН–С<sub>Нет</sub> составляют 1.457(2), 1.331(2), 1.461(2) Å в **1**, 1.457(2), 1.341(2), 1.462(2) Å в мажорном компоненте **2**, 1.459(3), 1.336(3), 1.457(3) Å в **3**, 1.452(3), 1.332(3), 1.457(3) Å в упорядоченной молекуле **4** и 1.470(6), 1.331(5), 1.452(5) Å в мажорном компоненте неупорядо-

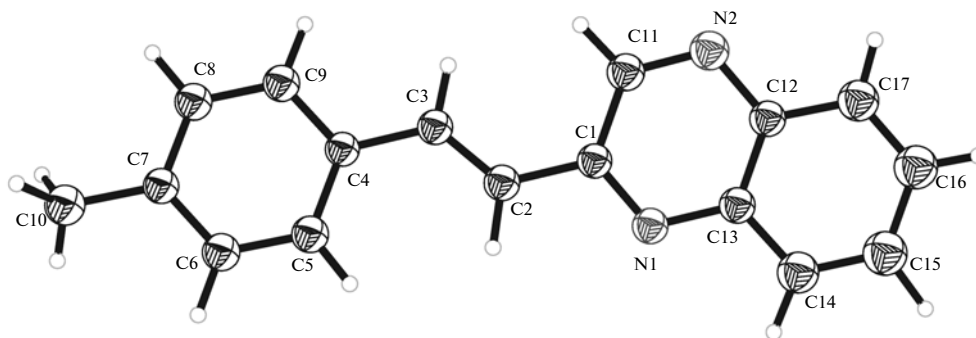


Рис. 1. Строение молекулы **1**; тепловые эллипсоиды даны на уровне вероятности 50%.

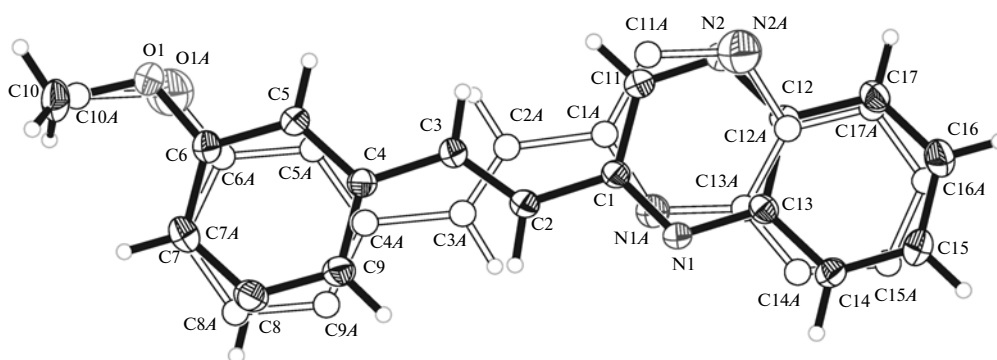


Рис. 2. Строение молекулы **2**. Молекула неупорядочена по двум положениям; тепловые эллипсоиды мажорной компоненты даны на уровне вероятности 50%.

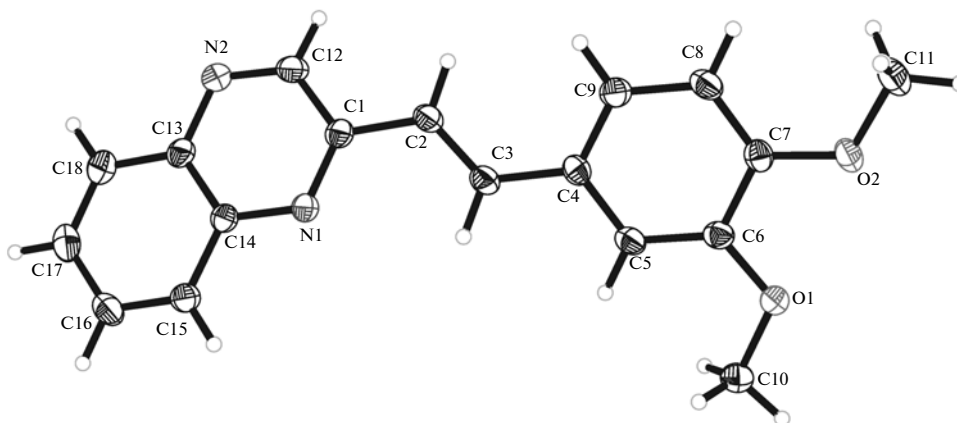


Рис. 3. Строение молекулы **3**; тепловые эллипсоиды даны на уровне вероятности 50%.

ченной молекулы **4** соответственно. Эти данные свидетельствуют, что этиленовая связь в значительной степени локализована, что вообще характерно для стирилгетероциклов и соответствующих им красителей [1, 3–9]. В целом это облегчает прохождение реакции ФЦП в этиленовых соединениях, поскольку известно, что усиление сопряжения в данных системах приводит к пони-

жению их способности участвовать в реакции ФЦП [1, 4–7].

В молекулах моно- и диметоксизамещенных стирилхиноксалинов **2** и **3** MeO-группы почти копланарны плоскости бензольного кольца; торсионные углы  $C(sp^2)-C(sp^2)-O-C(sp^3)$  составляют  $6.6^\circ$  в **2** и  $2.7^\circ$  и  $7.7^\circ$  в **3**. В кристаллах оксиацетилзамещенного стирилхиноксалина **4** MeC(O)O-

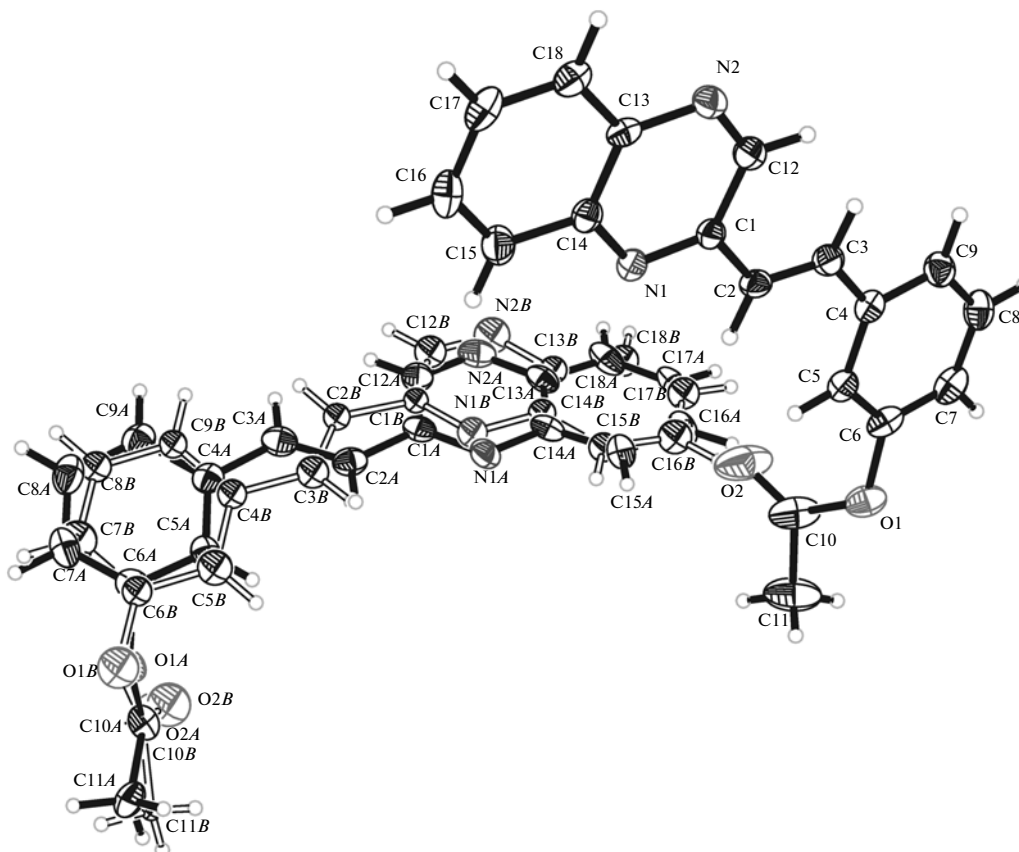
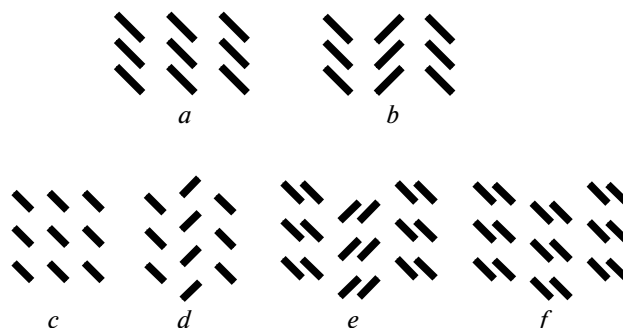


Рис. 4. Строение независимых молекул 4. Одна из молекул неупорядочена по двум положениям; тепловые эллипсоиды упорядоченной молекулы и мажорной компоненты неупорядоченной даны на уровне вероятности 50%.

группа упорядоченной молекулы наклонена к плоскости бензольного кольца на угол  $62.7^\circ$ , а в мажорном компоненте неупорядоченной молекулы этот угол составляет  $74.7^\circ$ . Поскольку в молекулах 2 и 4 заместители  $\text{MeO}$ – и  $\text{MeC(O)O}$ – находятся в *meta*-положении ко второму заместителю – этиленовой группе, их влияние на электронные эффекты в протяженной сопряженной системе должно быть минимальными. Хотя в молекуле 2-(4-метилстирил)хиноксалина 1 заместитель бензольного кольца находится в *para*-положении, влияние метильной группы на общее распределение электронной плотности сопряженного фрагмента также минимально, так как оно происходит по индуктивному механизму. Только в молекуле диметоксизамещенного стирилхиноксалина 3 один из двух заместителей –  $\text{OMe}$ , а именно тот, который расположен в *para*-положении к этиленовой группе, может быть вовлечен в общую систему сопряжения в молекуле. Однако в данном случае это не приводит к заметному усилению сопряжения в системе  $\text{Het}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$ , что следует из существенной локализации двойной связи этиленовой группы и в этом соединении. Это означает, что для данных соединений различие кристаллических упаковок

будет определяться не столько состоянием их  $\pi$ -систем, сколько геометрическими факторами – формой и положением заместителей.

**Кристаллическая упаковка.** Анализ кристаллических упаковок плоских сопряженных молекул позволяет выявить следующие канонические типы упаковочных мотивов [3, 5–8] (жирными отрезками изображены сопряженные молекулярные системы “в профиль”):



В стопочных мотивах *a* и *b* хромофорные фрагменты соседних молекул проецируются друг на друга, и такая упаковка может предорганизовывать структурные единицы для реакции ФЦП. Упаковочные мотивы *a* и *b* характерны для кри-

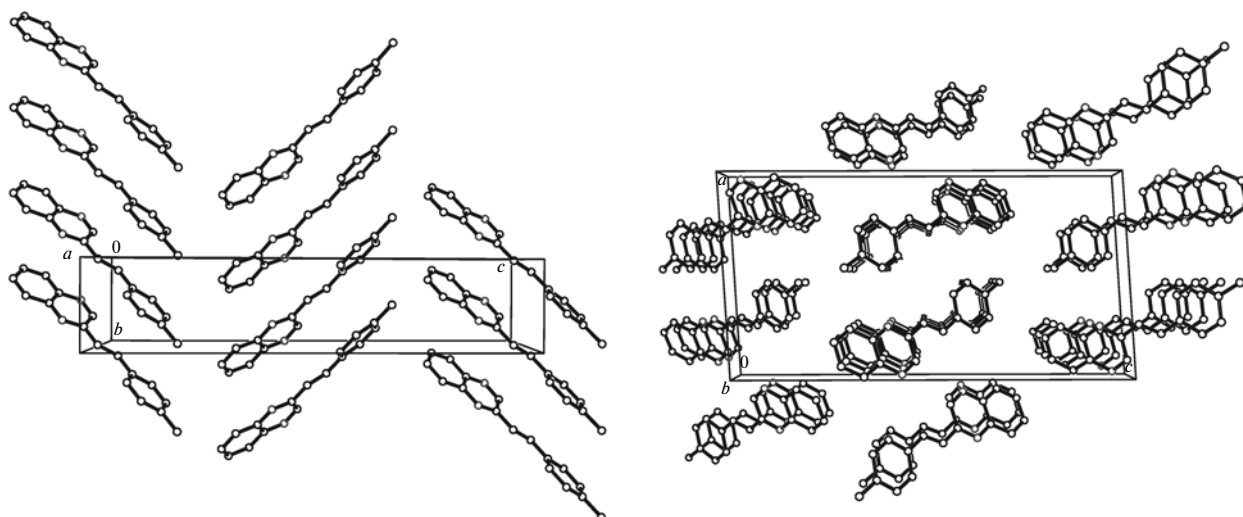


Рис. 5. Две проекции кристаллической упаковки **1**.

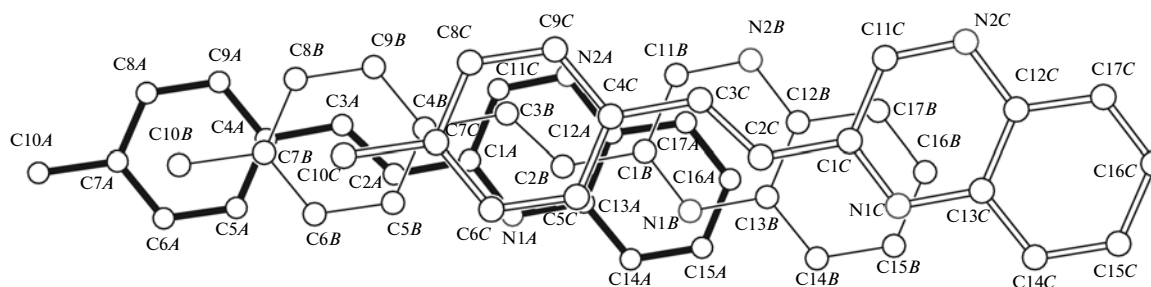


Рис. 6. Взаимное проектирование трех последовательных молекул в стопке **1**.

сталлов стирловых красителей рядов 4-пиридина, 4-хинолина и 2-бензотиазола, но они ранее не обнаруживались в нейтральных стирилгетероциклах. Для этих соединений характерны лестничные (*c*), паркетно-лестничные (*d*) и сэндвичевые упаковки, например, паркетно-сэндвичевые (*e*) и параллельно-сэндвичевые (*f*), т.е. разнообразие возможных упаковочных мотивов для стирилгетероциклов существенно больше, чем для соответствующих красителей. Более того, на схеме показаны лишь канонические мотивы, тогда как в действительности могут реализоваться и промежуточные варианты с использованием лишь элементов этих форм. Это снижает предсказуемость кристаллических упаковок применительно ко всему многообразию стирилгетероциклов, делая актуальным анализ упаковочных мотивов в отдельных довольно узких рядах близкородственных соединений этого класса.

Между стопочными *a*, *b* и нестопочными *c*–*f* вариантами упаковочных мотивов существует несомненная генетическая связь. Мотивы *c* и *d* получаются из *a* и *b* соответственно путем одинакового сдвига в своей плоскости каждой молекулы в

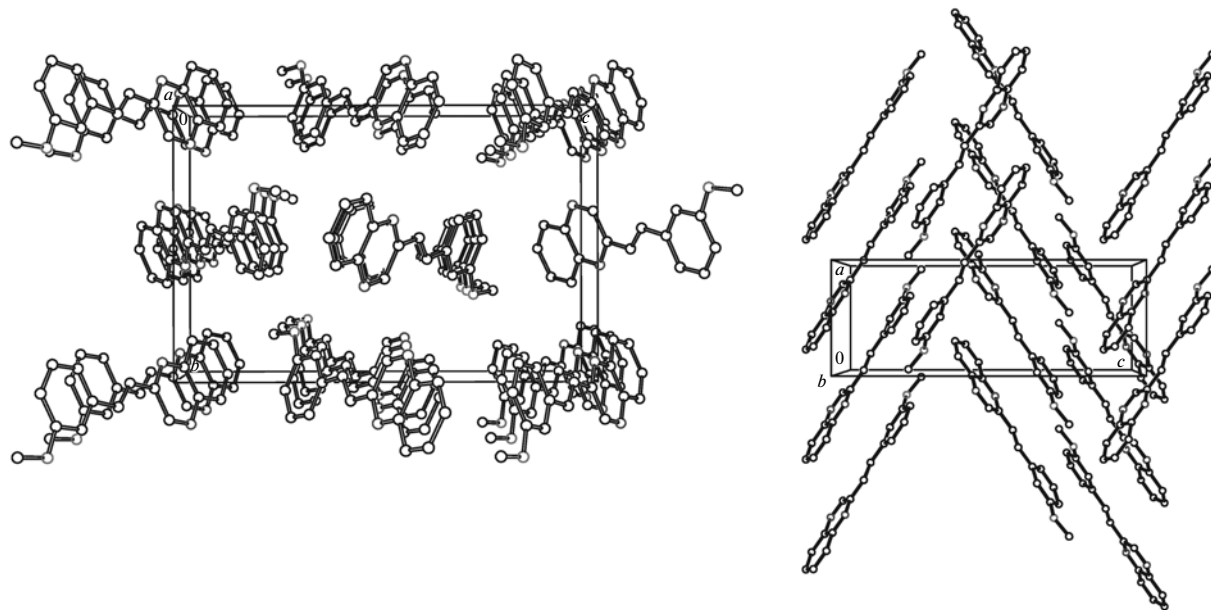
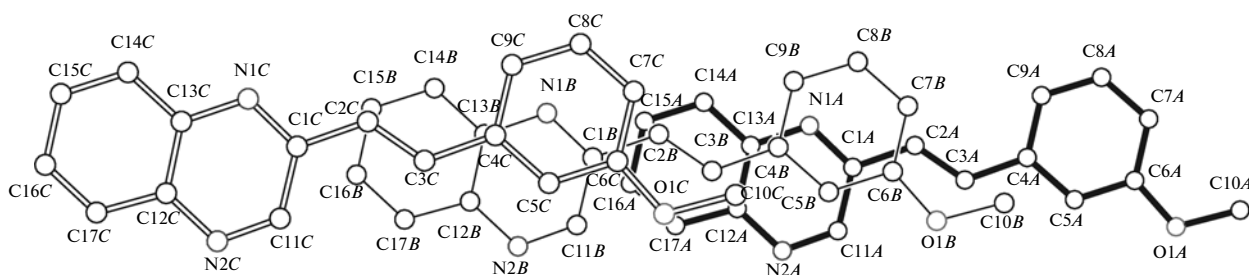
стопке до прекращения их взаимного проектирования. Мотивы *e* и *f* получаются при аналогичном сдвиге в упаковках *b* и *a* соответственно, но не одной, а пары молекул. Очевидно, что из четырех возможных для нейтральных стирилгетероциклов мотивов только в двух сэндвичевых мотивах *e* и *f* могут существовать пары молекул (стэкинговые димерные пары), предорганизованные для осуществления реакции ФЦП в монокристалле, поскольку в них возникает взаимное проектирование хромофоров.

Кристаллическая упаковка **1** в двух проекциях показана на рис. 5.

Молекулы создают стопочный упаковочный мотив, впервые наблюдаемый в кристаллах стирилгетероциклов. Стопки организованы по типу “голова-к-голове”. Молекулы в стопках объединены трансляцией вдоль оси *b* кристалла (рис. 5). Видно, что в стопке соседние фрагменты сильно сдвинуты по отношению друг к другу.

На рис. 6 показана проекция трех последовательных молекул в стопке на плоскость одной из них.

Межплоскостное расстояние между соседними молекулами в стопке довольно короткое —

Рис. 7. Две проекции кристаллической упаковки **2**.Рис. 8. Взаимное проектирование трех последовательных молекул в стопке **2**.

3.48 Å — и отвечает значительному  $\pi$ -стэкинг-взаимодействию в стопке. При этом расстояния между этиленовыми атомами углерода — 4.71 Å — длиннее верхнего предела, соответствующего критерию Шмидбаура (4.2 Å).

Аналогичный упаковочный мотив существует в кристаллах **2** (рис. 7). Здесь также формируются стопки типа “голова-к-голове” со значительным сдвигом соседних молекул (рис. 8).

Отличия упаковки **2** от упаковки **1** лишь количественные. В упаковке **2** межплоскостное расстояние в стопке короче — 3.35 Å, а межатомное расстояние между атомами углерода этиленовых групп соседних молекул длиннее — 6.55 Å, чем соответствующие параметры в упаковке **1**. Стопки типа “голова-к-голове” значительно реже встречаются в стопочных упаковочных мотивах стироловых красителей, чем стопки типа “голова-к-хвосту”. Именно этот стопочный мотив бесперспективен для протекания реакции ФЦП без разрушения монокристалла. Одна из причин этого

состоит в невыполнимости условия сохранения локальной симметрии кристалла в стопке типа “голова-к-голове” в ходе ФЦП. Поскольку молекулы в стопке объединены трансляцией, осуществление даже одного акта реакции с неизбежностью приведет к исчезновению локального элемента симметрии, т.е. к возникновению дефекта. Развитие этой реакции по всему объему кристалла будет сопровождаться потерей трансляционного элемента симметрии, т.е. деградацией монокристалла. Вторая причина состоит в том, что в трансляционно связанной стопке все расстояния  $d$  между этиленовыми фрагментами соседних молекул идентичны. Поэтому реакция ФЦП будет проходить между соседними парами молекул в стопке статистически, что с неизбежностью приведет к появлению в стопке непарных непрореагировавших молекул, т.е. опять к нарушению симметрии кристалла.

Таким образом, в кристаллах **1** и **2** реакция ФЦП с сохранением монокристалла принципи-

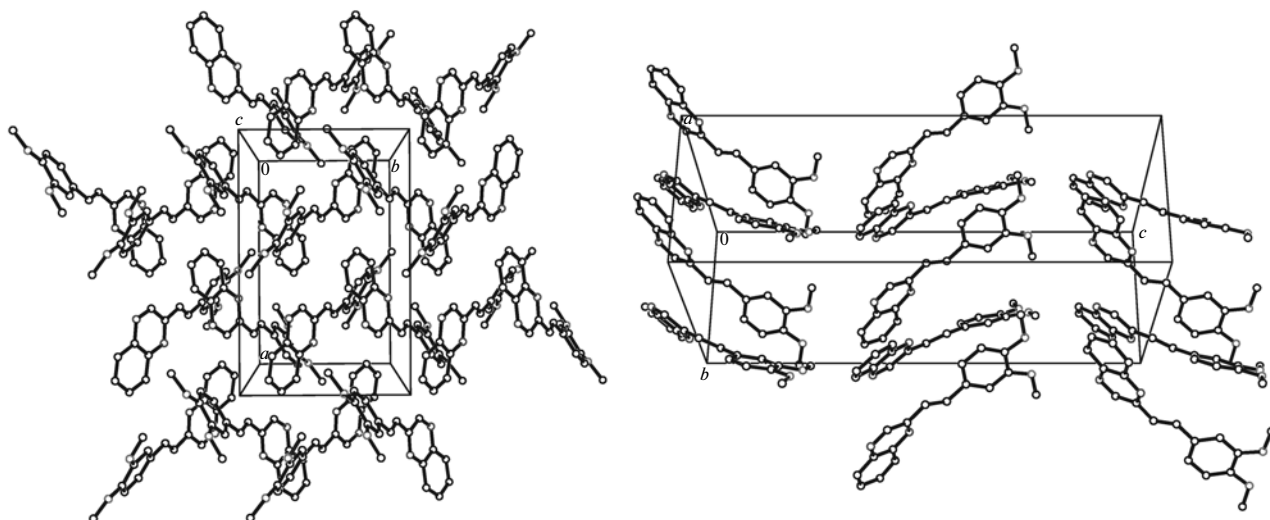


Рис. 9. Две проекции кристаллической упаковки 3.

ально невозможна, но она могла бы проходить с разрушением монокристалла. Препятствием для осуществления ФЦП является то, что обычно в стопочной структуре стирилгетероциклов типа “голова-к-голове” наблюдается большой сдвиг молекул по отношению друг к другу в параллельных плоскостях. В данном случае, как уже отмечалось выше, этиленовые группы соседних молекул отстоят друг от друга на расстояниях 4.71 Å (в **1**) и 6.55 Å (в **2**), что длиннее верхнего предела расстояния между этиленовыми группами для протекания ФЦП (4.2 Å). Однако критерий по расстоянию не является абсолютно жестким. Известны случаи прохождения ФЦП, когда расстояния между этиленами в кристалле превышают критерий Шмидбаура, например, во фторированных дифенилполиенах  $d = 5.939$  Å [25]. Вообще, реакция ФЦП может сопровождаться сильными взаимными смещениями молекул. Смещения молекул, предшествующие реакции ФЦП, наблюдались методом туннельной спектроскопии в самоассоциированных монослоях 4-(амилокси)коричной кислоты, где исходное расстояние между этиленовыми группами составляло 6.0 Å [26].

Следует отметить превалирующее значение для осуществления ФЦП силы  $\pi$ -орбитального взаимодействия в димере в возбужденном состоянии над геометрическими параметрами [27–31]. Во всех случаях осуществления реакции ФЦП в кристалле при расстояниях между этиленовыми группами, превышающих критерий Шмидбаура, отмечено сильное  $\pi$ -орбитальное взаимодействие в димере в возбужденном состоянии.

С другой стороны, известны случаи, когда при выполнении критерия Шмидбаура реакция ФЦП не идет [32–33], и не только по причине слабого  $\pi$ -орбитального взаимодействия в возбужденном

состоянии. Для осуществления реакции ФЦП в кристалле важно, чтобы  $\pi$ -стэкинг-взаимодействия, формирующие в кристалле предорганизованные к реакции ФЦП димеры в основном электронном состоянии, были скорее слабыми, чем сильными, поскольку сильные межмолекулярные  $\pi$ -взаимодействия будут препятствовать атомным перемещениям в кристалле [27, 34–35]. Важно также, чтобы в молекулах отсутствовали функциональные группы, способные создавать системы межмолекулярных вторичных связей, также делающих кристаллические упаковки более жесткими [3, 6–8]. В молекулах **1** и **2** отсутствуют такие заместители, а электронное влияние имеющихся заместителей на распределение  $\pi$ -электронной плотности сопряженного фрагмента мало. Поэтому можно заключить, что различия очертаний молекул **1** и **2** не препятствуют формированию в их кристаллах одного и того же упаковочного мотива, не исключаяющего осуществление ФЦП с разрушением монокристалла или в поликристаллической пленке.

Кристаллическая упаковка **3** показана на рис. 9. В этой упаковке отсутствуют элементы параллельного расположения плоских фрагментов молекул. Напомним, что и сама молекула в кристалле заметно скручена ( $33.5^\circ$ ), поэтому кристаллическая упаковка **3** не описывается каноническими схемами *a–f*. Однако в этой упаковке присутствуют элементы этих схем. Например, в упаковке выделяются складчатые ленты (рис. 9, правая проекция), развивающиеся вдоль *b* оси кристалла, в которых стириловые системы соседних молекул сильно наклонены друг к другу. Совокупность таких лент образует гофрированный слой, перпендикулярный *a* оси кристалла. В лентах и слое осуществляется паркетная упаковка



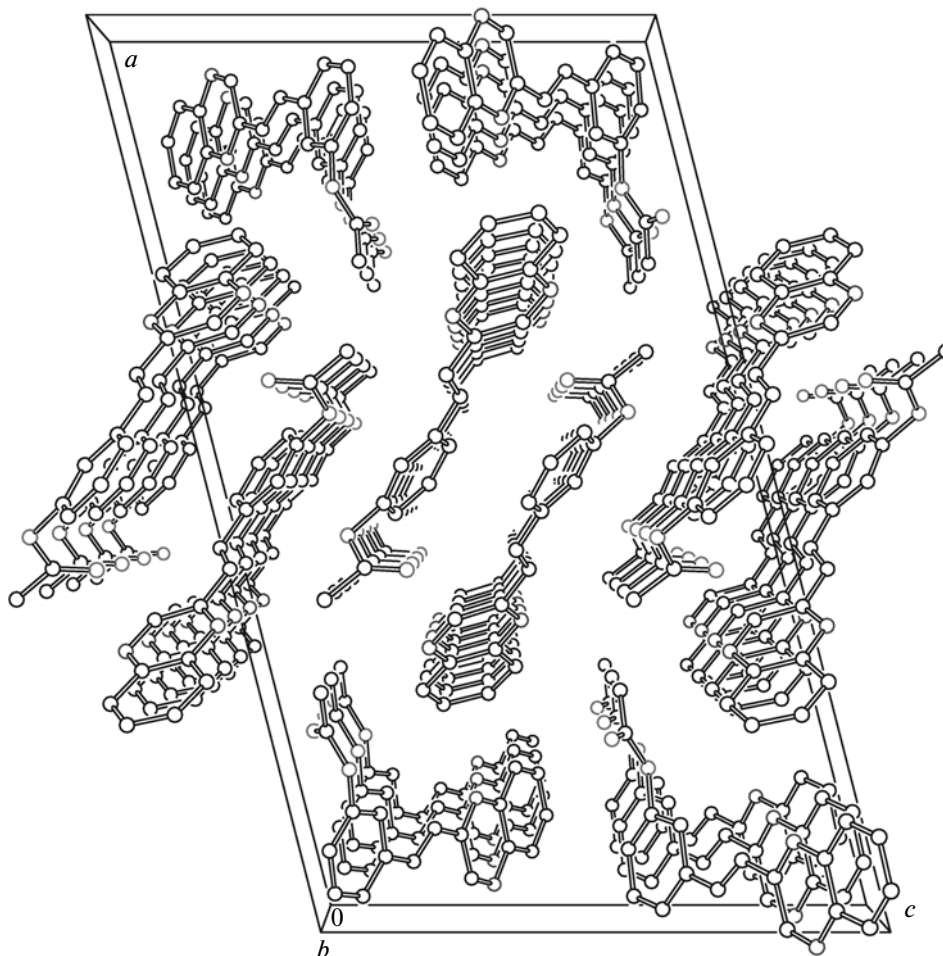


Рис. 10. Кристаллическая упаковка 4.

(*d*), исключая возможность реакции ФЦП в данном кристалле.

Кристаллическая упаковка 4 довольно сложная и отлична от всех уже рассмотренных (рис. 10).

Две независимые молекулы формируют разные упаковочные мотивы. Неупорядоченные молекулы формируют центральный горизонтальный слой (рис. 10), в котором молекулы располагаются по лестничному мотиву (*c*, рис. 11).

“Лестницы” образованы трансляционно связанными (вдоль оси *b* кристалла) молекулами, между которыми отсутствует взаимное проектирование сопряженных систем, поэтому реакция ФЦП между неупорядоченными молекулами с сохранением монокристалла здесь невозможна. Расстояние между двойными связями соседних молекул в лестнице очень велико – 6.25 Å.

Иной упаковочный мотив формируется между упорядоченными молекулами 4 (рис. 12).

Они образуют трансляционно связанную стопочную структуру (*b*) типа “голова-к-голове” со

значительным взаимным сдвигом молекул в параллельных плоскостях. Межплоскостное расстояние составляет 3.48 Å, а расстояние между соседними этиленовыми группами также велико и

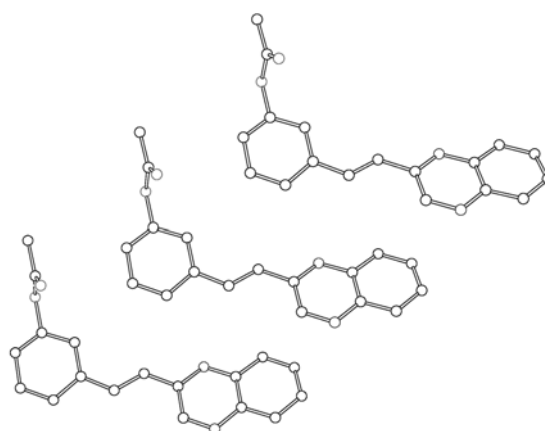


Рис. 11. Взаимное расположение упорядоченных молекул в “лестнице” в проекции на среднюю плоскость сопряженной системы одной из молекул.

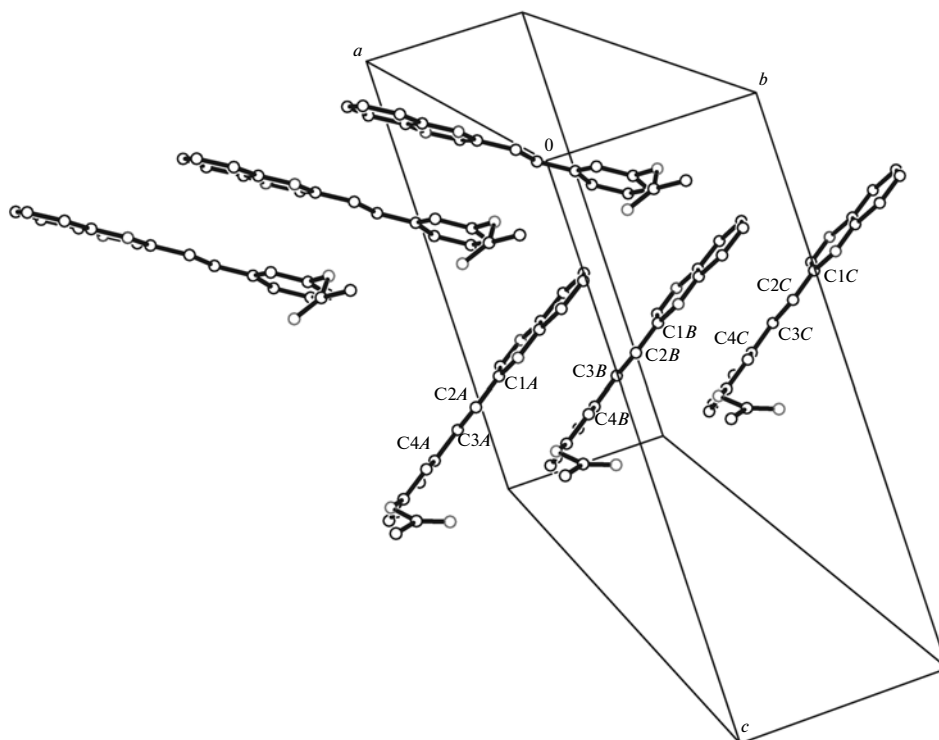


Рис. 12. Элемент стопочного упаковочного мотива, формируемый упорядоченными молекулами в кристаллах 4.

ровно 6.25 Å. Полученные данные свидетельствуют, что и в данной стопочной архитектуре реакция ФЦП без разрушения монокристалла невозможна.

При найденных слишком больших расстояниях между соседними этиленовыми группами трудно сделать однозначный вывод об осуществимости реакции ФЦП в поликристаллических пленках 4.

## ВЫВОДЫ

Рассмотрение кристаллических упаковок в стирилгетероциклах хиноксалинового ряда позволило установить расширение их типов. Для них также оказалось возможным формирование стопочных упаковочных мотивов с организацией типа “голова-к-голове” и со значительным взаимным смещением этиленовых фрагментов по отношению друг к другу. Такая геометрия упаковки исключает возможность реакции ФЦП в монокристалле, но учитывая литературные данные о больших сдвигах молекул в ходе реакции ФЦП, допускает ее в поликристаллических пленках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 11-03-00647, 10-03-93106) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ведерников А.И., Громов С.П., Лобова Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. С. 1896.
2. Громов С.П., Ведерников А.И., Лобова Н.А. и др. // Патент РФ № 2278134; Бюлл. изобр. 2006. № 17.
3. Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A. et al. // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 980.
4. Ведерников А.И., Кузьмина Л.Г., Сазонов С.К. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. С. 1797.
5. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Сазонов С.К. и др. // Кристаллография 2008. Т. 53. С. 460.
6. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Ховард Дж.А.К. и др. // Рос. нанотех. 2008. Т. 3. № 7–8. С. 32.
7. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Лобова Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. С. 1161.
8. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Сазонов С.К. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2011.
9. Кузьмина Л.Г., Ситин А.Г., Гулакова Е.Н. и др. // Кристаллография. 2011. В печати.
10. Li F., Zhuang J., Jiang G., Tang H. et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1194.
11. Williams J.L.R. // J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 1839.
12. Schmidt G.J.M. // J. Pure Appl. Chem. 1971. V. 27. P. 647.
13. Введение в фотохимию органических соединений / Под. ред. Беккера Г.О., Ельцова А.В. Л.: Химия, 1976. 380 с.
14. MacGillivray L.R. // Cryst. Eng. Commun. 2002. V. 4. №. 7. P. 37.

15. *Turowska-Tyrk I.* // J. Phys. Org. Chem. 2004. V. 17. P. 837.
16. *Allen F.H., Mahon M.F., Raithby P.R.* // New J. Chem. 2005. V. 29. P. 182.
17. *Friscic T., MacGillivray L.R.* // Supramol. Chem. 2005. V. 17. P. 47.
18. *Bukar D.-K., Papaefstathiou G.S., Hamilton T.D. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. P. 4559.
19. *MacGillivray L.R.* // J. Org. Chem. 2008. V. 73. P. 3311.
20. *MacGillivray L.R., Papaefstathiou G.S., Friscic T. et al.* // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 280.
21. SAINT, Version 6.02A, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), 2001.
22. SHELXTL-Plus, Version 5.10, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), 1997.
23. *Harada J., Ogawa K.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 3539.
24. *Harada J., Ogawa K.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 2244.
25. *Sonoda Y., Goto M., Tsuzuki S., Tamaoki N.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 13441.
26. *Xu L.-P., Yan C.-J., Wan L.-J., Jiang S.-G., Liu M.-H.* // J. Phys. Chem. 2005. B. V. 109. P. 14773.
27. *Turowska-Tyrk I., Grzešniak K., Trzop E., Zych T.* // J. Solid State Chem. 2003. V. 174. P. 459.
28. *Gnanaguru K., Ramasubbu N., Venkatesan K., Ramamurthy V.* // J. Photochem. 1984. V. 27. P. 355.
29. *Bhadhade M.M., Murthy G.S., Venkatesan K., Ramamurthy V.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 109. P. 259.
30. *Gnanaguru K., Ramasubbu N., Venkatesan K., Ramamurthy V.* // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 2337.
31. *Fonseca I., Hayes S.E., Bertmer M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 10211.
32. *Sonoda Y., Tsuzuki S., Goto M. et al.* // J. Phys. Chem. 2010. A. V. 114. P. 172.
33. *Sonoda Y., Kawanishi Y., Goto M.* // Acta Cryst. C. 2003. V. 59. P. 311.
34. *Mahon M. F., Raithby P.R., Sparkes H.A.* // Cryst. Eng. Comm. 2008. V. 10. P. 573.
35. *Yang S.-Y., Naumov P., Fukuzumi S.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 7247.