

Посвящается памяти Б.К. Вайнштейна

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ УПАКОВКИ 2-СТИРИЛХИНОЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

© 2011 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

\*\* Институт элементоорганических соединений РАН, Москва

Поступила в редакцию 21.02.2011 г.

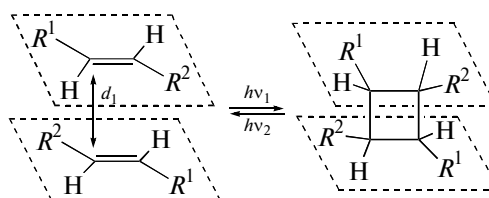
Изучены кристаллическая и молекулярная структуры пяти стирилгетероциклов хинолинового ряда. Все молекулы плоские. В этиленовом фрагменте двойная связь существенно локализована. В молекуле 2-(4-метилстирил)хинолина наблюдается “педальная” неупорядоченность этиленового фрагмента. Кристаллические упаковки четырех из пяти соединений не содержат стэкингового димера, предорганизованного к реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП). Пары кристаллографически независимых молекул в 2-(3-нитростирил)хинолине формируют в кристалле стэкинговый димер. Этиленовые фрагменты в нем имеют скрещенную ориентацию, несовместимую с реакцией ФЦП. Попытка инициировать в кристалле температурно зависимый процесс “педальной изомеризации” и, как следствие, реакцию ФЦП путем одновременного облучения и подогрева монокристалла не привели к результату.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к молекулярной и кристаллической структуре стирилгетероциклов обусловлен возможностью осуществления в этих соединениях реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) в твердом состоянии. Эта реакция, открытая в 1960-х гг. [1–3], до настоящего времени вызывает большой интерес [4–10] не только тем, что является простым и удобным способом получения замещенных циклобутанов, но также и потому, что она может быть использована в системах записи и хранения информации [11]. Реакция ФЦП может проходить как в растворах, так и в твердой фазе (поликристаллических пленках, поликристаллическом порошке и монокристаллах) при облучении непредельных соединений светом видимого или УФ-диапазона. Реакция ФЦП может протекать и как процесс монокристалл-монокристалл, т.е. без разрушения монокристалла [12–18], но чаще она приводит к переходу монокристаллов в аморфное (стеклообразное) состояние или к тому, что кристаллы рассыпаются в порошок.

Для осуществления реакции ФЦП требуется определенная пространственная предорганизация двух исходных непредельных молекул, а именно: расположение в параллельных плоскостях таким образом, чтобы их этиленовые фрагменты оказались один над другим и были ориентированы параллельно (или антипараллельно) с

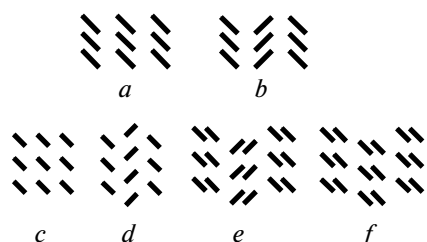
расстоянием  $d_1$  между атомами углерода, находящимся в пределах 3.3–4.2 Å:



Такую предорганизацию может обеспечивать кристаллическая решетка (топохимический контроль). Поэтому результат реакции твердофазного ФЦП, как правило, является стереоселективным, т.е. образуются лишь несколько изомеров (или единственный) производного циклобутана из большого числа теоретически возможных.

Ранее [19–26] были исследованы твердофазные реакции ФЦП стироловых красителей общей формулы  $R-Het^+-CH=CH-Ar X^-$ , в которых кватернизованный азотистый гетероцикл связан через этиленовый мостик с арильным остатком, а  $X^-$  является неорганическим противоионом, а также их синтетических предшественников – нейтральных стирилгетероциклов  $Het-CH=CH-Ar$ . Поскольку реакция ФЦП может проходить как процесс “монокристалл-монокристалл”, очевидно, что кристаллическая упаковка не только предорганизует структурные единицы нужным для ФЦП

образом, но также обеспечивает возможность существования образующихся циклобутановых структур в рамках исходного кристалла (т.е. прежней пространственной группы, близких параметрах кристаллической ячейки, включениях еще не прореагировавших исходных молекул). Для кристаллов большой серии стироловых красителей рядов 4-пиридина, 4-хинолина и 2-бензотиазола было установлено [20–25] формирование преимущественно стопочных архитектур (*a* и *b*), в которых хромофорные фрагменты соседних молекул проектируются друг на друга, т.е. сама кристаллическая решетка предорганизует структурные единицы благоприятным для реакции ФЦП образом:

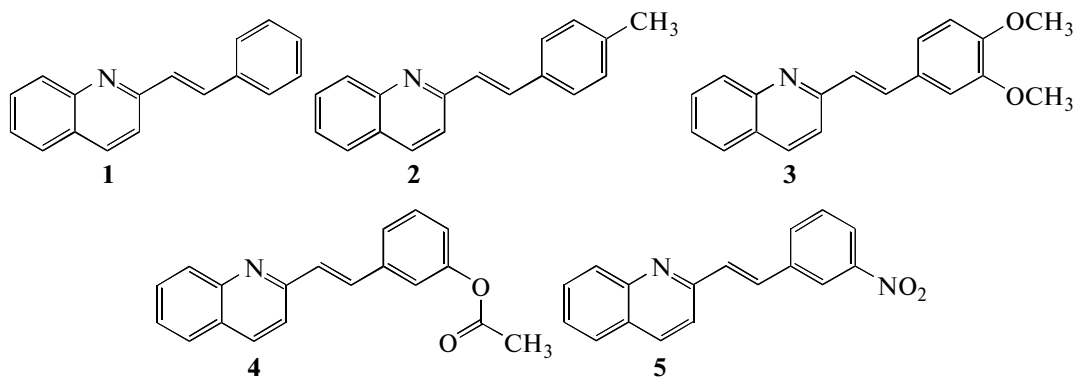


Такие упаковочные мотивы оказались не характерными для кристаллов нейтральных стирил-

гетероциклов [25]. Для этих соединений обычны лестничные (*c*), паркетно-лестничные (*d*) и сэндвичевые упаковки, например, паркетно-сэндвичевые (*e*) и параллельно-сэндвичевые (*f*).

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*, *f* могут существовать пары молекул (стэкинговые димерные пары), предорганизованные для осуществления реакции ФЦП в монокристалле, поскольку в них возникает взаимное проектирование хромофоров.

Задача исследования – отыскать стэкинговые упаковочные элементы в кристаллических упаковках 2-стирилхинолина **1** и его производных **2–5**:



Наличие обширной системы сопряжения в хинолиновом гетероцикле создает предпосылки для формирования *π*-стэкинговых элементов в кристаллической упаковке, а присутствие разных по электронному влиянию и геометрическим требованиям заместителей позволяет варьировать упаковочные требования таких молекул. Для указанных соединений проведены рентгеноструктурное исследование и анализ кристаллических упаковок.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы всех исследованных соединений получены путем медленного испарения их бензол-ацетонитрильных растворов. Характеристики рентгеноструктурных экспериментов даны в табл. 1–3.

Структуры расшифрованы прямым методом. Атомы водорода выявлены из разностного ряда электронной плотности. Уточнение структур проводилось МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода в структурах **3** и **5** уточнялись в изотропном приближении, а в структурах **1**, **2**, **4** – по модели “наездника”. В структуре **2** обнаружена так называемая “педальная” неупорядоченность, с соотношением компонентов 0.86 : 0.14. В анизотропном приближении уточнялись только неводородные атомы мажорного компонента неупорядоченности.

Координаты атомов и другие экспериментальные данные депонированы в КБСД\*<sup>1</sup> (CCDC

<sup>1</sup> CCDC, 12 Union Road, Cambridge CD21EZ, UK (fax: (+44)1223 33 6033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). Копии данных можно получить у авторов.

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

Химическая формула (шифр)	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N ( <b>1</b> )	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N ( <b>2</b> )
<i>M</i>	231.28	245.31
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	моноклинная, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> , 6	ромбическая, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2, 4
<i>a</i> , Å	6.6258(15)	5.9101(4)
<i>b</i> , Å	19.419(4)	7.8477(6)
<i>c</i> , Å	14.796(3)	28.821(2)
β, град	95.272(4)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1895.8(7)	1336.76(17)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	1.216	1.219
Излучение; λ, Å	MoK <sub>α</sub> (0.71073)	MoK <sub>α</sub> (0.71073)
μ, см <sup>-1</sup>	0.071	0.071
<i>T</i> , К	153(2)	153(2)
Размер образца, мм	0.38 × 0.26 × 0.05	0.34 × 0.32 × 0.25
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	29.00	30.00
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -40 ≤ <i>l</i> ≤ 40
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> )	20967/10020, 0.047/4708	13816/3861, 0.0247/3484
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> ) + (0.1106 <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 0.0000 <i>P</i> ]; <i>P</i> = ( <i>Fo</i> <sup>2</sup> + 2 <i>Fc</i> <sup>2</sup> )/3	1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) + (0.0778 <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 0.33 <i>P</i> ]; <i>P</i> = ( <i>Fo</i> <sup>2</sup> + 2 <i>Fc</i> <sup>2</sup> )/3
Число параметров	487	173
Учет экстинкции	не учитывалась	не учитывалась
Параметр абсолютной структуры	7(5)	2(4)
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 по <i>N</i> <sub>1</sub>	0.1504/0.2184	0.0537/0.1297
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 по <i>N</i> <sub>2</sub>	0.0657/0.1783	0.0474/0.1251
<i>S</i>	0.946	0.950
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , э/Å <sup>3</sup>	-0.242/0.435	-0.175/0.419
Программы	SAINT [27], SHELXTL-Plus [28]	

№ 812401 (**1**), CCDC № 812402 (**2**), CCDC № 812403 (**3**), CCDC № 812404 (**4**), CCDC № 812405 (**5**).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Молекулярная геометрия.** Строение молекул пяти исследованных соединений показано на рис. 1–5.

Кристаллическая ячейка 2-стирилхинолина **1** содержит три кристаллографически независимые молекулы, кристаллические ячейки **3** и **5** содержат по две независимые молекулы. В кристаллах **2** и **4** имеется только одна независимая молекула.

В кристаллах 2-(4-метилстирил)хинолина **2** молекула неупорядочена по двум положениям, соответствующим “педальной” неупорядоченно-

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

Химическая формула (шифр)	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> ( <b>3</b> )	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> ( <b>4</b> )
<i>M</i>	291.34	289.32
Сингония, пр.гр., <i>Z</i>	моноклинная, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> , 8	моноклинная, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> , 4
<i>a</i> , Å	10.6554(7)	6.0406(6)
<i>b</i> , Å	21.1859(14)	7.7835(7)
<i>c</i> , Å	13.5206	31.213(3)
β, град	97.8320(10)	94.312(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3023.7(3)	1463.4(2)
<i>D</i> <sub>x</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.280	1.313
Излучение; λ, Å	MoK <sub>α</sub> (0.71073)	MoK <sub>α</sub> (0.71073)
μ, см <sup>-1</sup>	0.083	0.085
<i>T</i> , К	153(2)	123(2)
Размер образца, мм	0.42 × 0.22 × 0.06	0.32 × 0.28 × 0.09
Дифрактометр	Bruker SMART-APEX-2	Bruker SMART-APEX-2
Тип сканирования	ω	ω
Учет поглощения; <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	не учитывалось	не учитывалось
θ <sub>max</sub> , град	30.00	30.53
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -44 ≤ <i>l</i> ≤ 43
Число отражений: измеренных/независимых ( <i>N</i> <sub>1</sub> ), <i>R</i> <sub>int</sub> /с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ) ( <i>N</i> <sub>2</sub> )	31 101/8753, 0.0462/5790	14888/4345, 0.0404/2772
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> ) + (0.0646 <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 0.0000 <i>P</i> ]; <i>P</i> = ( <i>F</i> o <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> c <sup>2</sup> )/3	1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) + (0.0905 <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 0.0000 <i>P</i> ]; <i>P</i> = ( <i>F</i> o <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> c <sup>2</sup> )/3
Число параметров	533	199
Учет экстинкции	не учитывалась	не учитывалась
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 по <i>N</i> <sub>1</sub>	0.0871/0.1294	0.0984/0.1771
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 по <i>N</i> <sub>2</sub>	0.0506/0.1171	0.0567/0.1513
<i>S</i>	1.011	1.105
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , э/Å <sup>3</sup>	-0.194/0.272	-0.280/0.409
Программы	SAINT[27], SHELXTL-Plus [28]	

сти, являющейся следствием температурно зависимо динамического процесса “педальной изомеризации”. Этот процесс состоит в прокручивании этиленового фрагмента в системе С–СН=СН–С вокруг ординарных связей С–С, при котором ароматические заместители испытывают лишь небольшие смещения в собственных плоскостях [29, 30]. Ранее “педальная неупорядоченность” наблюдалась неоднократно в кристаллических струк-

турах как нейтральных стирилгетероциклов *Ar*–СН=СН–*Het*, так и соответствующих красителей [*Ar*–СН=СН–*Het*]<sup>+</sup>*X*<sup>-</sup> (*Het* = азотсодержащий гетероцикл, *X*<sup>-</sup> = противоион) [23–26].

Центральный сопряженный фрагмент практически плоский во всех изученных соединениях. В молекуле 2-(3,4-диметоксистирил)хинолина **3** обе ОМе-группы почти не выходят из плоскости бензольного кольца: торсионные углы типа С5-

**Таблица 3.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры для **5**

Химическая формула (шифр)	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( <b>5</b> )
<i>M</i>	276.29
Сингония, пр.гр., <i>Z</i>	триклинная, <i>P</i> $\bar{1}$ , 4
<i>a</i> , Å	6.1153(7)
<i>b</i> , Å	10.5326(15)
<i>c</i> , Å	20.548(2)
$\alpha$ , град	88.760(2)
$\beta$ , град	86.847(2)
$\gamma$ , град	78.669(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1295.7(3)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	1.416
Излучение; $\lambda$ , Å	MoK $\alpha$ (0.71073)
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	0.095
<i>T</i> , К	153(2)
Размер образца, мм	0.54 × 0.32 × 0.12
Дифрактометр	Bruker SMART-6K
Тип сканирования	$\omega$
Учет поглощения; <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	не учитывалось
$\theta_{\max}$ , град	30.00
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Число отражений: измеренных/независимых ( <i>N</i> <sub>1</sub> ), <i>R<sub>int</sub></i> / <i>c I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ) ( <i>N</i> <sub>2</sub> )	15291/7516, 0.0198/5870
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>
Весовая схема	1/[ $\sigma^2(F^2) + (0.0886P)^2 + 0.03P$ ]; <i>P</i> = ( <i>Fo</i> <sup>2</sup> +2 <i>Fc</i> <sup>2</sup> )/3
Число параметров	475
Учет экстинкции	не учитывалась
<i>R1/wR2</i> по <i>N</i> <sub>1</sub>	0.0618/0.1456
<i>R1/wR2</i> по <i>N</i> <sub>2</sub>	0.0470/0.1364
<i>S</i>	1.096
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , э/Å <sup>3</sup>	-0.288/0.338
Программы	SAINT[27], SHELXTL-Plus [28]

C6-O1-C10 и C8-C7-O2-C11 составляют 3.9/2.3° и 9.7/7.2° в независимых молекулах. В молекуле **4** ацетатный заместитель MeC(O)-O повернут к плоскости бензольного кольца на угол 88.2°, что свидетельствует об отсутствии  $\pi$ -электронного влияния заместителя на бензольное кольцо; электронное влияние заместителя может происходить только по индуктивному механизму. В молекулах 2-(3-нитростирил)хинолина **5**, напротив, NO<sub>2</sub>-группа фактически компланарна плоскости бензольного кольца; соответствующий двугранный угол равен 6.7° и 6.2° в двух независимых молекулах. Это с неизбежностью должно приводить к существованию  $\pi$ -электронной компоненты взаимодействия заместителя с бензольным кольцом. Поскольку в обоих соединениях (**4** и **5**) заместитель бензольного кольца находится в *meta*-положении к этиленовой связи, различие электронного влияния данных заместителей на характер  $\pi$ -электронного распределения в этиленовом фрагменте соединений практически отсутствует.

Наиболее важными для молекул **1–5** являются геометрические параметры этиленового фрагмента, приведенные в табл. 4. Во всех структурах наблюдается существенная локализация двойной связи этиленового фрагмента, что важно для осуществимости процесса [2+2]-фотоциклоприсоединения.

**Кристаллическая упаковка.** На рис. 6 показан фрагмент кристаллической упаковки **1** и **2** в проекции, на которой хорошо видно, что данная упаковка соответствует паркетному упаковочному мотиву (*d* на приведенной ранее схеме), который представляет один из наиболее плотных упаковочных мотивов. Этот тип упаковки исключает возможность осуществления реакции ФЦП, так как не содержит элементов предорганизованности к ФЦП, т.е. параллельных димеров.

Кристаллическая упаковка диметоксизамещенного 2-стирилхинолина **3** (рис. 7) отлична от существующей в незамещенном (**1**) и метилзамещенном (**2**) стирилхинолинах. Однако и упаковка **3** состоит из элементов паркетной организации сопряженных систем молекул. Молекулы объединены в двойные ленты с паркетной организацией молекул в них. В свою очередь и двойные ленты уложены по отношению друг к другу также по паркетному типу.

Кристаллическая упаковка ацетоксизамещенного стирилхинолина **4** (рис. 8) отлична от уже рассмотренных упаковок. Она относится к лестничным упаковкам, которые, как и паркетные, характеризуются отсутствием в них стэкинг-взаимодействий.

Только в кристаллической упаковке нитростирилхинолина **5** имеется  $\pi$ -стэкинг-взаимо-

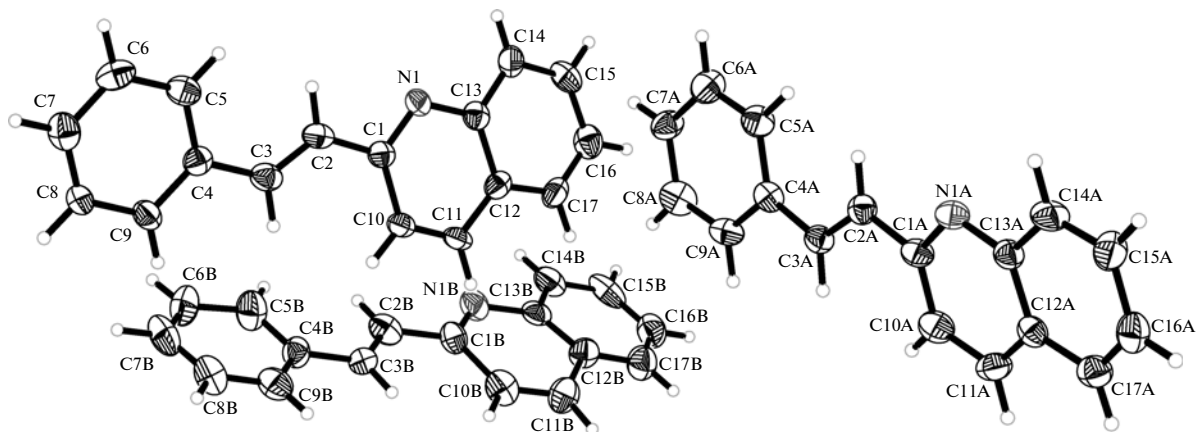


Рис. 1. Структура независимых молекул 1; тепловые эллипсоиды здесь и приведены на уровне вероятности 50%.

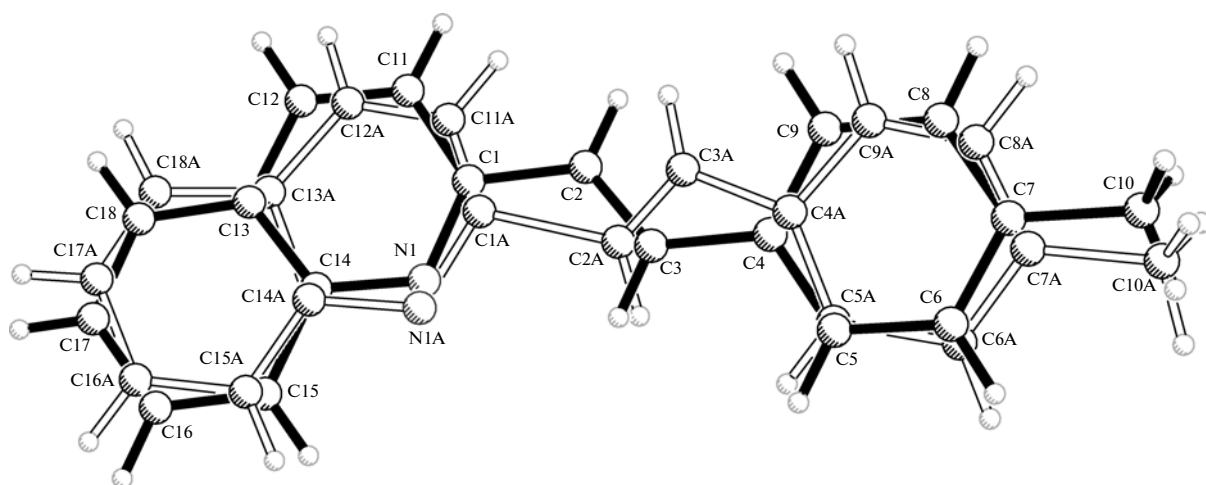


Рис. 2. Структура в кристаллах молекулы 2, проявляющей “педальную” неупорядоченность.

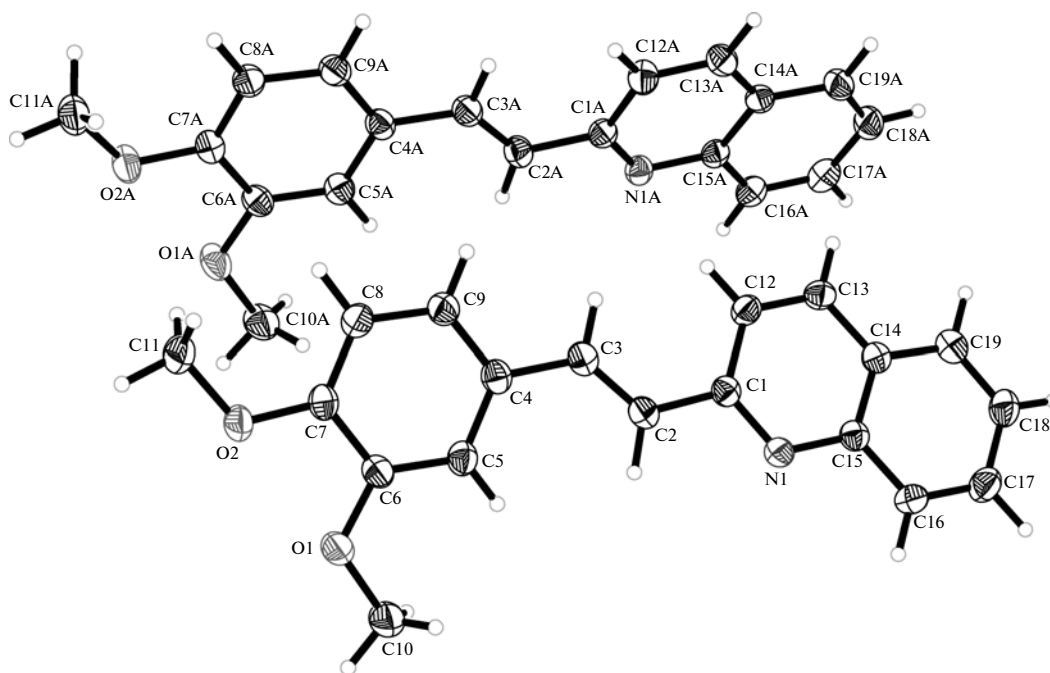


Рис. 3. Структура кристаллографически независимых молекул 3.

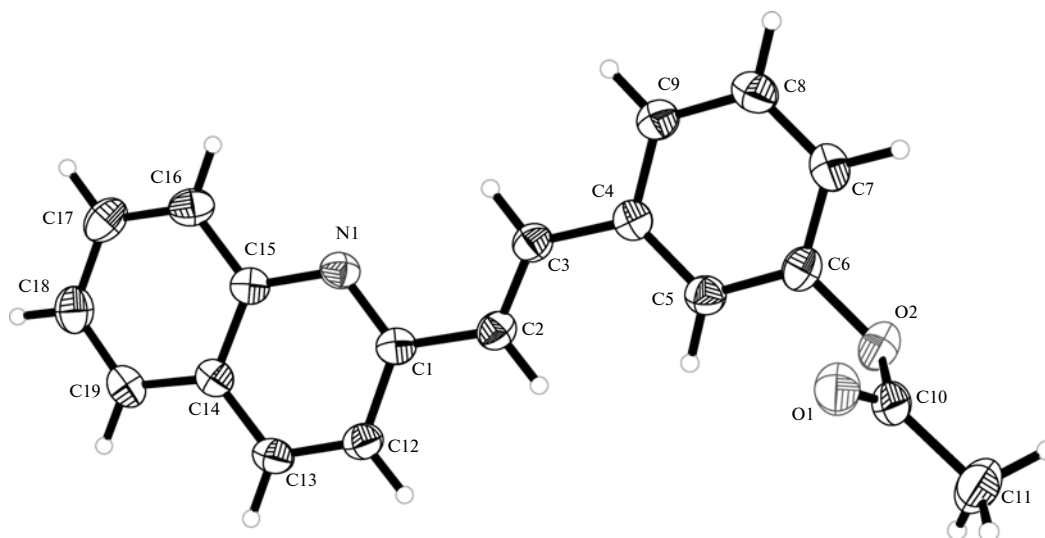


Рис. 4. Строение молекулы 4.

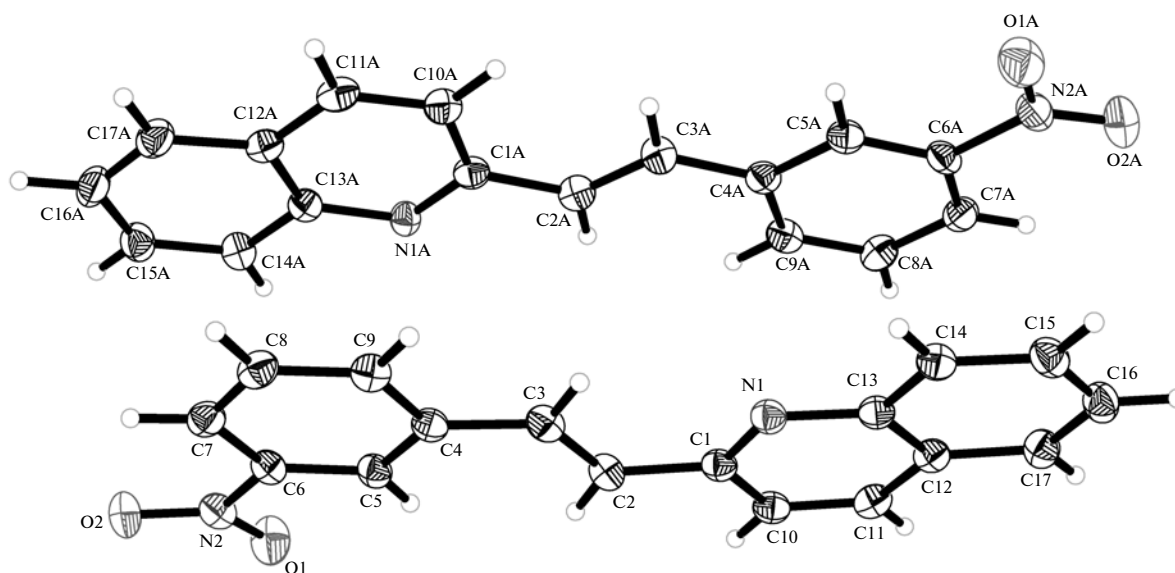


Рис. 5. Строение кристаллографически независимых молекул 5.

Таблица 4. Геометрические параметры этиленовой связи\*

Соединение	C1–C2	C2=C3	C3–C4
<b>1</b>	1.453(6)	1.332(6)	1.478(6)
	1.470(6)	1.337(6)	1.457(6)
	1.479(4)	1.284(7)	1.415(7)
<b>2</b>	1.469(2)	1.346(2)	1.462(2)
<b>3</b>	1.468(2)	1.333(2)	1.465(2)
	1.469(2)	1.334(2)	1.461(2)
<b>4</b>	1.471(2)	1.332(2)	1.465(2)
	1.470(1)	1.333(1)	1.467(1)

\* В случае 2 приведены параметры для главного компонента неупорядоченной системы.

действие с участием двух кристаллографически независимых молекул. На рис. 9 показан фрагмент кристаллической упаковки 5 в виде двойного слоя. Следующий двойной слой смещен относительно этого, так что  $\pi$ -перекрывание между молекулами разных слоев отсутствует. В самом двойном слое выделяются два вида  $\pi$ -проектирования молекул. В одном из них (с участием молекул 1, 2, 3 и 4) существует  $\pi$ -перекрывание молекул 1 и 2 по бензольному кольцу и молекул 2 и 3 по хинолиновому фрагменту. Далее бензольное кольцо молекулы 3 перекрывается с бензольным кольцом молекулы 4. Такой вид взаимного расположения молекул

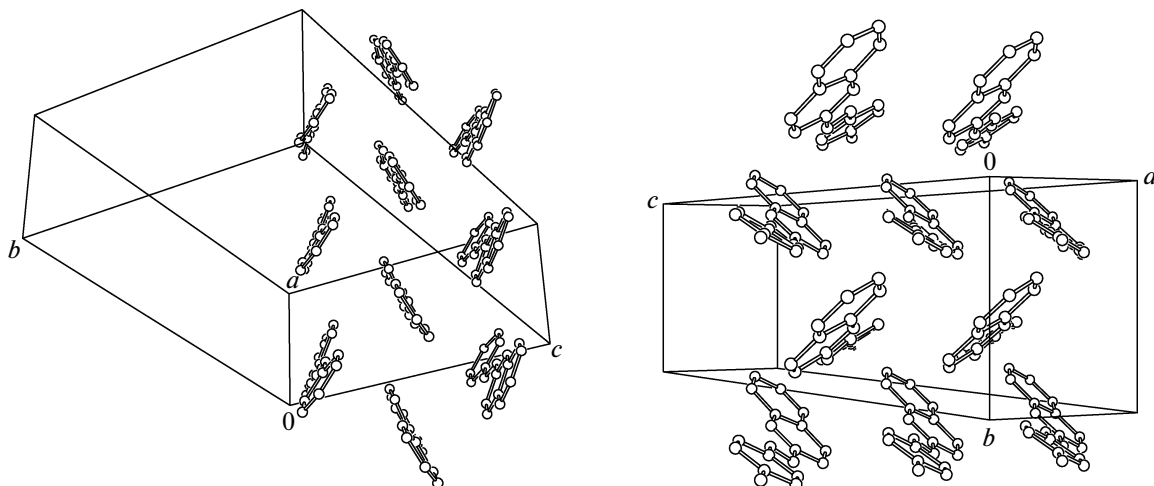


Рис. 6. Фрагменты кристаллической упаковки 1 (слева) и 2 (справа).

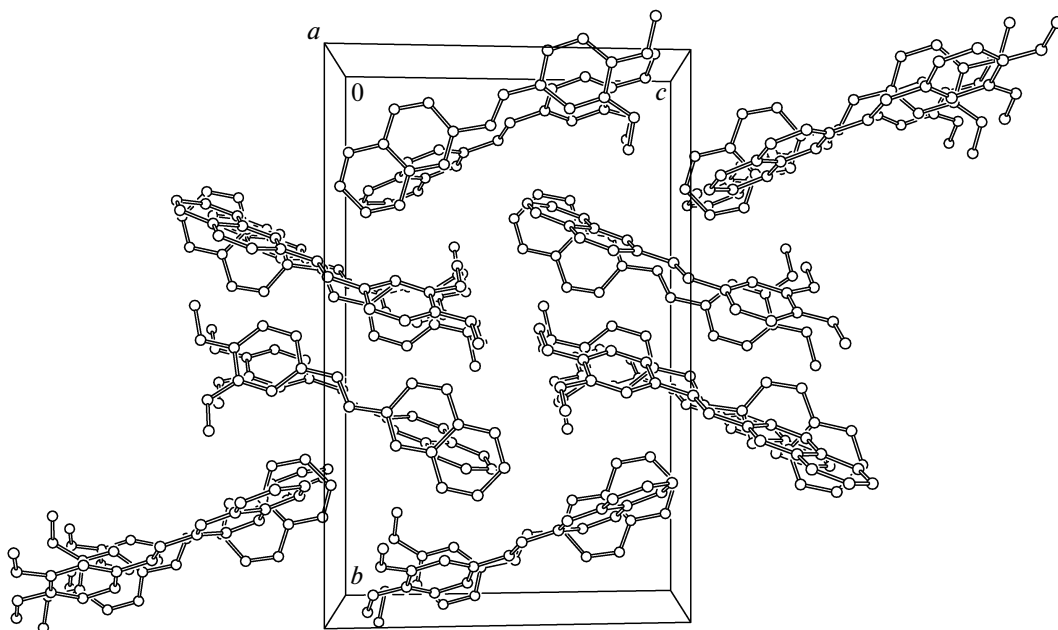
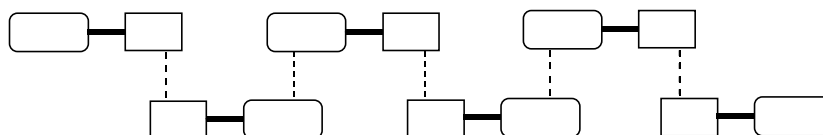


Рис. 7. Фрагмент кристаллической упаковки 3.

характеризуется следующим графом (прямоугольники = *Ar* и *Het*, соединяющий их отрезок — этиленовый фрагмент, вертикальные пунктирные линии — стэкинг-взаимодействия):



Хотя в этом элементе упаковки существует  $\pi$ -стэкинг-взаимодействие, взаимное проектирование этиленовых фрагментов соседних молекул отсутствует, т.е. отсутствует предорганизация молекул для реакции ФЦП. Во втором виде проек-

тирования (молекулы 5 и 6, 7 и 8) наблюдается практически полное взаимное проектирование кристаллографически независимых молекул с образованием димеров. Кристаллическая упаковка в этом фрагменте соответствует типу *f*. В дан-

тировании (молекулы 5 и 6, 7 и 8) наблюдается практически полное взаимное проектирование кристаллографически независимых молекул с образованием димеров. Кристаллическая упаковка в этом фрагменте соответствует типу *f*. В дан-



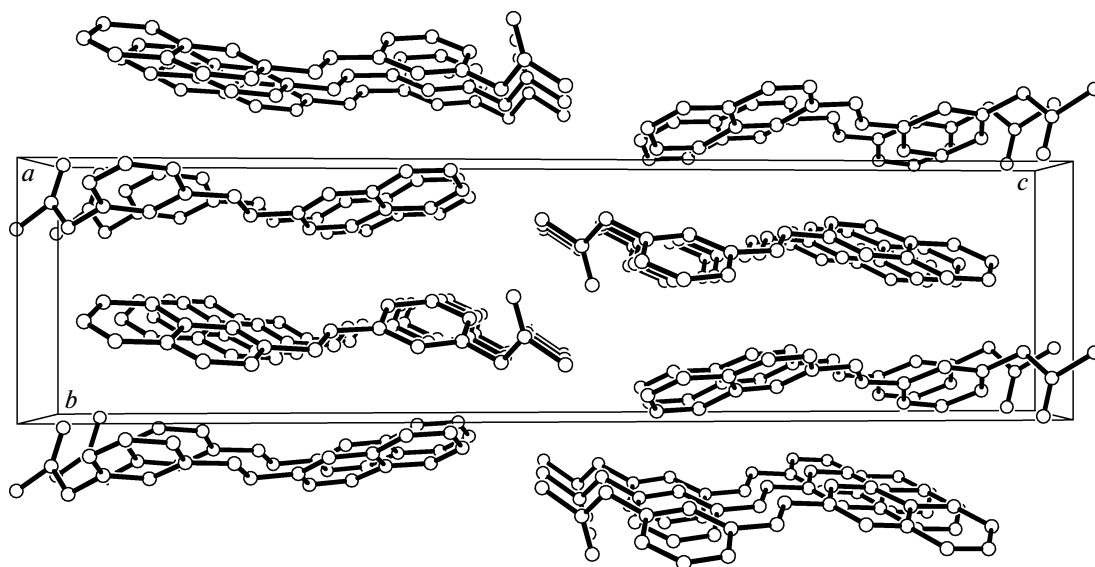


Рис. 8. Кристаллическая упаковка 4.

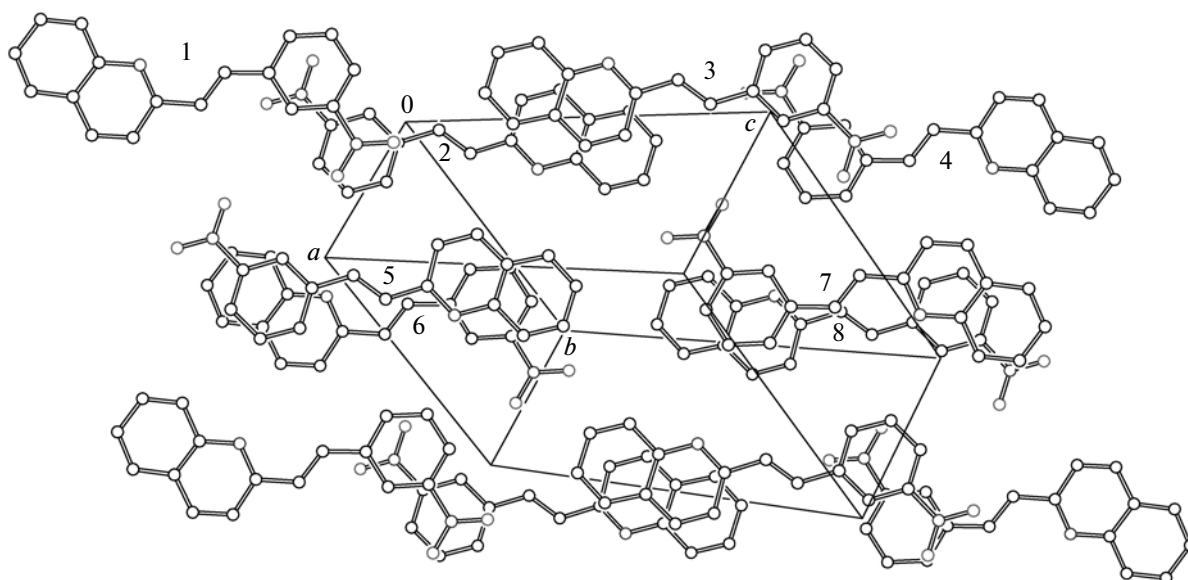
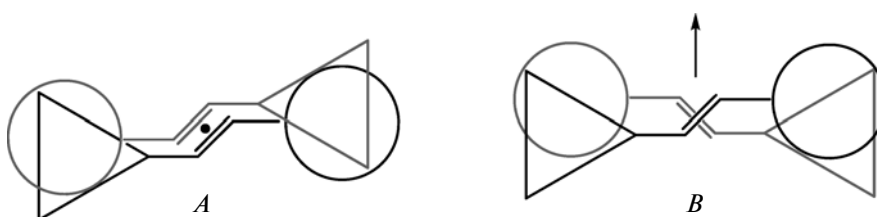


Рис. 9. Двойной слой кристаллической упаковки 5.

ном фрагменте кристаллической упаковки могли бы сформироваться предорганизованные для реакции ФЦП димеры в том случае, если бы взаимное расположение молекул в каждом из димеров было бы (псевдо)центросимметричным (случай *A*). Однако в действительности в

этой упаковке формируется димер, имеющий (псевдо)симметрию двойной оси (*B*). Различия этих двух способов взаимного расположения хорошо видны на схеме, где круг и треугольник характеризуют *Ar* и *Het*:



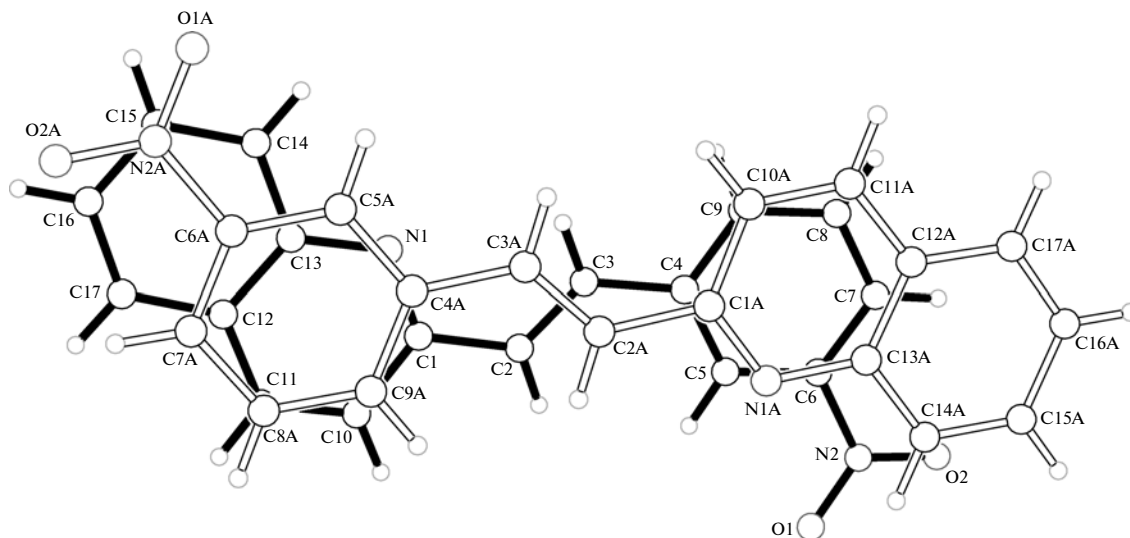


Рис. 10. Взаимное проектирование двух независимых молекул **5**; проекция на среднюю плоскость одной из молекул.

В обоих случаях в димере достигается эффективное  $\pi$ -перекрывание, однако этиленовые фрагменты в димере **B** имеют не параллельное, а скрещенное взаимное расположение, что неблагоприятно для реакции ФЦП. И именно такая геометрия димера реализуется в кристалле нитростирилхинолина **5** (рис. 10).

На основании полученных данных следовало бы сделать вывод о невозможности протекания реакции ФЦП в твердой фазе **5**. Но если сравнить рис. 10 с рис. 2, показывающим два элемента “педальной” неупорядоченности молекулы 2-(4-метилстирил)хинолина **2**, то становится очевидным, что параллельное расположение этиленовых фрагментов достижимо при осуществлении в кристалле “педальной изомеризации”. Это означает, что при таком динамическом процессе в кристалле в определенные моменты времени могли бы возникать стэкинговые димеры с параллельной ориентацией этиленовых фрагментов, что сделало бы процесс ФЦП в данном кристалле вполне вероятным. Ранее [26] наблюдали случай, когда в кристалле две независимые молекулы протонированной формы стирилгетероцикла образуют стопочный димер, в котором одна молекула проявляет “педальную” неупорядоченность, а другая находится в виде единственного “изомера”. При этом этиленовая группа мажорной компоненты неупорядоченности (заселенность 0.75) находится в скрещенной ориентации по отношению к этиленовой группе второй, неподвижной молекулы. Облучение этого кристалла видимым светом в течение 10 дней не дает никакого результата, но на 11-й день было зарегистрировано неполное прохождение в монокристалле реакции ФЦП. Методом рентгеноструктурного анализа установлено сосуществование в одном кристалле

как исходного соединения, так и образовавшегося в результате ФЦП циклобутана. Продолжение облучения того же монокристалла в течение еще одного дня привело к полному завершению реакции ФЦП в монокристалле. Этот результат побудил начать облучение монокристалла **5** с одновременным его подогревом до 45°C, поскольку “педальная изомеризация” является температурно зависимым процессом. Эту процедуру проводили в течение 18 дней, но после этого срока никаких изменений в кристалле не произошло. Возможно, что кристаллическая упаковка в данном случае жестко фиксирует молекулы только в одной позиции и что следовало бы одновременно увеличить как время облучения кристалла, так и температуру. Кроме того, отсутствие реакции ФЦП в монокристалле **5** не означает, что она не пойдет в тонкой поликристаллической пленке. Обычно все реакции ФЦП в тонких пленках идут быстрее, чем в кристаллах [19, 21, 22].

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams J.L.R. // J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 1839.
2. Schmidt G.J.M. // J. Pure Appl. Chem. 1971. V. 27. P. 647.
3. Введение в фотохимию органических соединений / Под. ред. Беккера Г.О. и др. Л.: Химия, 1976. 380 с.
4. Ramamurthy V., Venkatesan K. // Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 433.
5. Marder S.R., Perry J.W., Tiemann B.G. et al. // Chem. Mater. 1990. V. 2. P. 685.

6. *Huang C.-H., Bassani D.M.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. P. 4041.
7. *Nagarathinam M., Vittal J.J.* // Macromol. Rapid Commun. 2006. V. 27. P. 1091.
8. *Svoboda J., König B.* // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 5413.
9. *Громов С.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. С. 1299.
10. *Hoffmann N.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 1052.
11. *Li F., Zhuang J., Jiang G. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1194.
12. *MacGillivray L.R.* // Cryst. Eng. Commun. 2002. V. 4. № 7. P. 37.
13. *Turowska-Tyrk I.* // J. Phys. Org. Chem. 2004. V. 17. P. 837.
14. *Allen F.H., Mahon M.F., Raithby P.R.* // New J. Chem. 2005. V. 29. P. 182.
15. *Friscic T., MacGillivray L.R.* // Supramol. Chem. 2005. V. 17. P. 47.
16. *Bukar D.-K., Papaefstathiou G.S., Hamilton T.D. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. P. 4559.
17. *MacGillivray L.R.* // J. Org. Chem. 2008. V. 73. P. 3311.
18. *MacGillivray L.R., Papaefstathiou G.S., Friscic T. et al.* // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 280.
19. *Ведерников А.И., Громов С.П., Лобова Н.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. С. 1896.
20. *Громов С.П., Ведерников А.И., Лобова Н.А. и др.* // Патент РФ № 2278134; Бюлл. изобр. 2006. № 17.
21. *Киз'мина Л.Г., Ведерников А.И., Лобова Н.А. et al.* // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 980.
22. *Ведерников А.И., Кузьмина Л.Г., Сазонов С.К. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. С. 1797.
23. *Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Сазонов С.К. и др.* // Кристаллография 2008. Т. 53. С. 460.
24. *Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Ховард Дж. А.К. и др.* // Рос. нанотех. 2008. Т. 3. № 7–8. С. 32.
25. *Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Лобова Н.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. С. 1161.
26. *Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Сазонов С.К. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. в печати.
27. SAINT. Version 6.02A, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), 2001.
28. SHELXTL-Plus. Version 5.10, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), 1997.
29. *Harada J., Ogawa K.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 3539.
30. *Harada J., Ogawa K.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 2244.