

Моделирование стопочных архитектур гетеростириловых красителей для реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения. Рентгеноструктурное исследование.

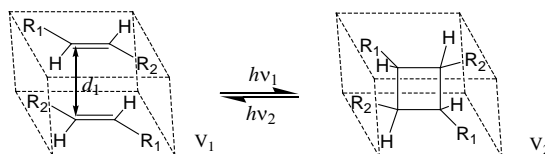
Л. Г. Кузьмина*, А. И. Ведерников**, С. П. Громов**

*Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН

** Центр фотохимии РАН

В последнее десятилетие сильно возрос интерес к реакции обратимого [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) непредельных соединений, открытой в 60-х годах прошлого века. Особенно привлекательны реакции ФЦП органических соединений, имеющих развитую цепь сопряжения и содержащих в ее составе двойную связь С=С, поскольку эти реакции приводят к значительным изменениям спектральных характеристик вещества вследствие разрушения цепи сопряжения хромофора. Они протекают стереоселективно и осуществляются как в концентрированных растворах, так и в твердой фазе (в поликристаллических пленках и монокристаллах), в том числе как процесс «монокристалл-монокристалл», то есть без разрушения монокристалла. Повышенный интерес к реакциям ФЦП обусловлен не только возможностью получения производных циклобутана относительно простым способом (облучение образца светом заданной длины волны), но и с перспективой создания наноразмерных фотоперключаемых ячеек для записи и хранения информации.

Мы исследуем реакцию ФЦП в гетеростириловых красителях в различных средах – концентрированных растворах, гелях, пленках, в твердой фазе, включая монокристаллы. Особый интерес заслуживает этот процесс в монокристаллах, поскольку в некоторых случаях эта реакция идет как процесс монокристалл-монокристалл, то есть без разрушения монокристалла. Для реакции ФЦП необходима предорганизация структурных единиц этилена, а именно – образование стопочного димера с расстояниями между этиленовыми атомами С, не превышающими 4.2 Å:

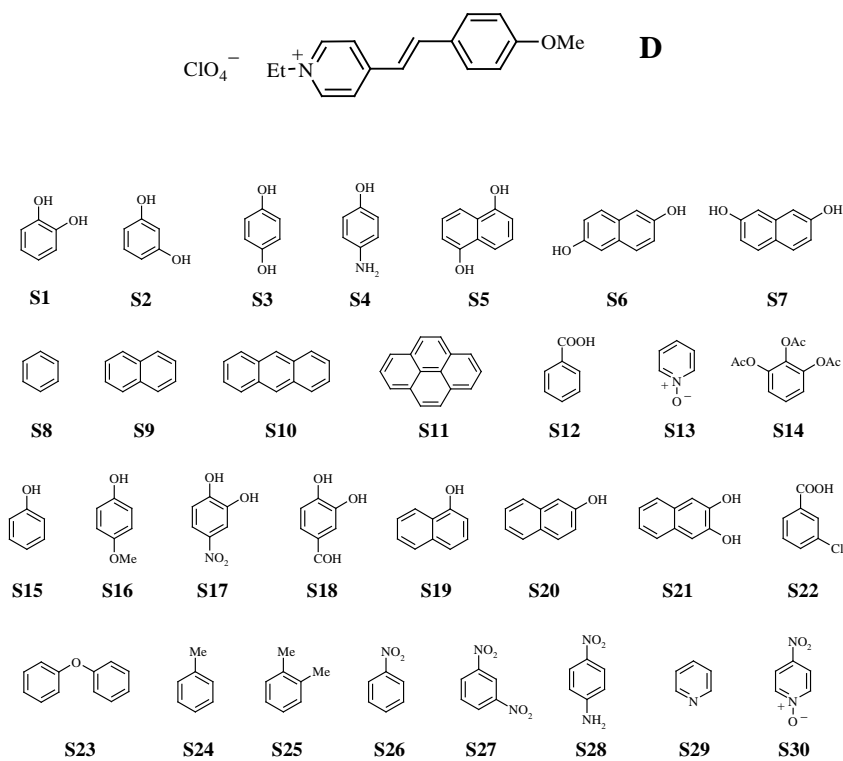


В супрамолекулярном ансамбле димеры фиксируются в стопке. В результате ФЦП из 11 возможных изомеров циклобутана (ЦБ) может образоваться только 4 в зависимости от способа взаимного расположения этиленовых фрагментов в димере. Кристаллическая упаковка позволяет установить необходимые для этого архитектуры стопок, их симметрию, а также вид образующегося изомера ЦБ.

Кристаллическая упаковка, в принципе, моделирует структуру супрамолекулярного ансамбля. Однако априори нельзя утверждать, что она отражает все возможные способы

взаимной укладки структурных единиц в супермолекуле, которая не является столь строго организованным образованием, как монокристалл.

Для установления всех возможных архитектур супрамолекулярного ансамбля проведена кристаллизация одного и того же красителя (**D**) из разных смесей растворителей в присутствии следующих 30 низкомолекулярных ароматических молекул (**S**):



Удалось получить 11 кристаллических форм **D**, 9 из которых содержат сольват **S** с разной стехиометрией D_nS_m и 2 несольватированные кристаллические модификации **D**.

На рис. 1 показан один пример стопочной упаковки катионов красителя

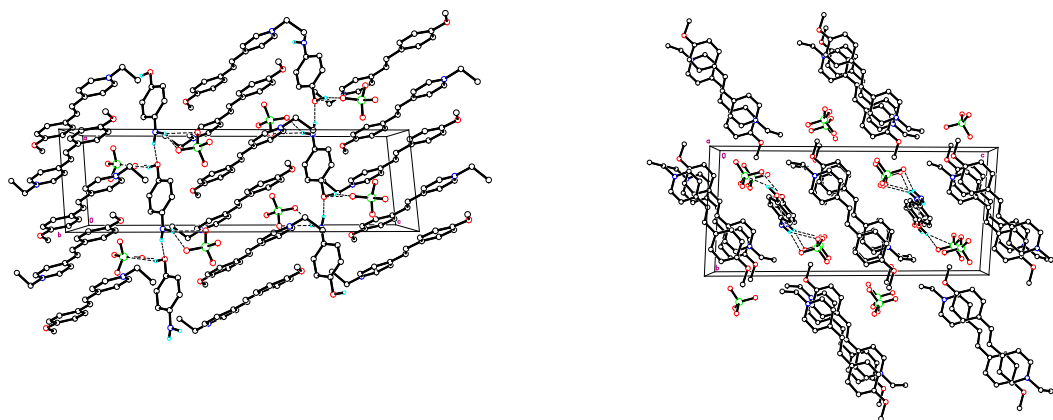


Рис. 1. Две проекции кристаллической упаковки $2D \cdot S4$.

В исходном кристалле бензольного сольвата **D 0.5S8** (рис. 2) обнаружена часто наблюдаемая в этиленовых соединениях т. н. «педальная» неупорядоченность с соотношением заселенностей «изомеров» 0.7:0.3 (рис. 2). Эта неупорядоченность является следствием температурно зависимого процесса «педальной» изомеризации в кристалле.

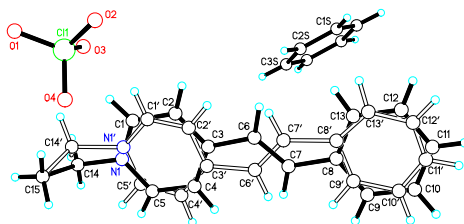


Рис. 2. Строение формульных единиц **D 0.5S8**.

При облучении этого кристалла в течение 5 часов получается кристалл, одновременно содержащий как исходное соединение, так и продукт реакции (рис. 3).

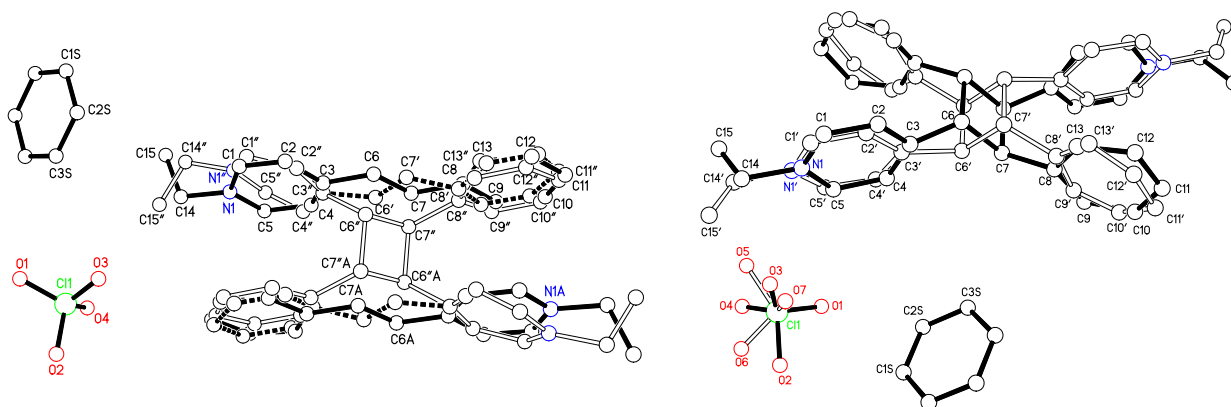


Рис. 3. Строение кристалла после 5 часов облучения

Рис. 4. Строение кристалла после 20 часов облучения

Первоначально процесс идет только для мажорного компонента педальной неупорядоченности катиона. Через 20 часов облучения реакция ФЦП завершается полностью с образованием неупорядоченной системы ЦБ (рис. 4). Оба неупорядоченных компонента ЦБ представляют один и тот же центросимметричный изомер ЦБ.

Рентгеноструктурное исследование устанавливает, что основным упаковочным мотивом кристаллов несольватированных и сольватированных форм красителя являются стопки молекулярных катионов, организованные по типу *син*-«голова-к-хвосту» со сближенным и антипараллельным расположением этиленовых связей, благоприятным для протекания реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием центросимметричного *rcitt*-изомера производного циклобутана. В сольватированных формах кристаллов сольватные молекулы и перхлоратные анионы формируют «рыхлые»

слои между стопками катионов. При облучении полученных монокристаллов светом видимого диапазона в них идет реакция ФЦП. В 8 кристаллических формах в ходе ФЦП монокристалл деградирует, а в 3 реакция ФЦП идет как процесс монокристалл-монокристалл. Деградация монокристаллов в сольватированных кристаллических формах обусловлена несоблюдением правила $d_1 < 4.2 \text{ \AA} < d_2$, где d_1 и d_2 – расстояния между этиленовыми связями внутри димерной пары и между димерными парами в стопке соответственно. Несоблюдение этого правила приводит к нарушению симметрии кристалла, то есть к исчезновению кристалличности.

Во всех исследованных кристаллических упаковках роль «рыхлых» слоев состоит в том, что они, за счет подвижности образующих их компонентов, выполняют функцию «мягкой» оболочки, способной нивелировать внутренние напряжения в кристалле, возникающие как следствие больших атомных смещений на периферии стопок катионов в ходе осуществления в кристалле реакции ФЦП.

Знание пространственной группы кристалла не дает информации о том, как построен интересующий нас супрамолекулярный ансамбль, поскольку не все элементы симметрии кристалла участвуют в его формировании, равно как возможно появление некристаллографических элементов симметрии в расположении отдельных фрагментов системы.

Образование только одного изомера ЦБ для данного красителя **D** как в концентрированном растворе, так и в поликристаллической пленке доказано также методом спектроскопии ЯМР ^1H .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 08-03-00031), Российской академии наук, Королевского химического общества и Королевского научного общества Великобритании.

Все материалы работы опубликованы в статье:

Л.Г. Кузьмина, А.И. Ведерников, Дж.А.К. Ховард, М.В. Алфимов, С.П. Громов «Дизайн монокристаллов стирилового красителя в присутствии низкомолекулярных ароматических соединений и особенности реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения в полученных монокристаллах» Российские нанотехнологии, 2008, **3**, № 7-8, 32-55.