

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1985

ТОМ LIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.64 + 541.17

РЕАКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Шкловер В. Е., Тимофеева Т. В.

Рассмотрены структурные исследования двух типов химических превращений, протекающих в органических кристаллах при нагревании и облучении: внутримолекулярные перегруппировки (включая перестройку молекул, происходящую путем переноса отдельных атомов и групп атомов, изомеризацию, стереоизомеризацию и т. д.) и реакции с элиминированием малых молекул (N_2 , CO_2 , H_2O , HNa). Твердофазные процессы обсуждены в терминах топохимических реакций и реакций в некристаллических (аморфных) областях.

Библиография — 195 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1057
II. Внутримолекулярные перегруппировки	1060
III. Реакции с элиминированием малых молекул	1083

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции, протекающие в твердой фазе, известны давно, однако в последнее время они привлекают все большее внимание. Это вызвано двумя основными обстоятельствами. Первое из них заключается в том, что протекание реакций в твердой фазе накладывает существенные ограничения на подвижность реагирующих молекул. Это не только облегчает экспериментальное и теоретическое изучение химических реакций, протекающих в кристалле, но и часто создает совершенно новые (по сравнению с традиционными жидкофазными превращениями) возможности их исследования. Комплексное использование различных методов исследования твердофазных реакций позволяет проследить всю цепь происходящих молекулярных превращений и в ряде случаев обоснованно охарактеризовать их механизм. Первые успехи в этом направлении уже достигнуты при описании механизмов реакций внутримолекулярных перегруппировок, реакций с элиминированием малых молекул и др. Вторым обстоятельством является то, что в последние годы началось практическое использование тех возможностей твердофазного синтеза, которые нельзя реализовать в случаях жидкого или газофазных реакций (например, получение кристаллических полимеров с цепями регулярного строения, энантиомерно чистых продуктов с заранее заданной конфигурацией асимметрических центров и т. д.).

Можно выделить два основных типа твердофазных реакций: топохимические превращения и реакции, происходящие в некристаллических областях [1, 2]¹. Топохимический характер процесса позволяет предсказа-

¹ Топохимические реакции заключаются в переходе молекул исходного вещества в молекулы продукта без нарушения кристаллической решетки и без образования некристаллических интермедиатов [1—4]. При этом взаимосвязь кристаллографических направлений продукта твердофазного процесса и исходного вещества называется топотаксией [1].

зать строение образующегося продукта, что можно сделать далеко не всегда в случае нетопохимических реакций.

Необходимое условие для протекания межмолекулярных твердофазных топохимических реакций состоит в малости смещений положений равновесия атомов взаимодействующих молекул при достаточно интенсивных тепловых колебаниях самих этих молекул. Этот сформулированный Шмидтом [5—7] общий принцип может быть конкретизирован для твердофазных реакций самых разных типов. Так, например, эмпирически установлено, что при фотохимическом взаимодействии непредельных молекул в кристалле по их π -связям $C=C$ для реализации топохимического контроля эти связи должны быть ориентированы параллельно, а образующие их атомы должны быть удалены друг от друга не более чем на 4,0 Å [8]. Для стимулирования химических превращений в твердой фазе сейчас используют практически все те же способы, что и в случае обычных химических реакций, однако совершенно ясно, что с максимальной полнотой топохимический контроль возможен при проведении твердофазных реакций при фотооблучении, что позволяет создать наилучшие условия для реализации указанного выше принципа. В работе [9] принцип Шмидта был несколько видоизменен: предпочтительной реакцией в кристалле будет та, которая требует минимального изменения формы «реакционной полости» (пространства, включающего реагирующую молекулу до реакции и молекулу продукта реакции). Принцип сохранения формы реакционной полости особенно полезен для объяснения химических реакций в клатратах и при описании реакционной способности эксимеров в кристаллах.

Следует подчеркнуть, что топохимический фактор действует также и в случае твердофазных внутримолекулярных реакций, реализуясь в данном случае как своего рода внешнее ограничение на необходимые для протекания реакции перемещения атомов (если в качестве внутренних рассматривать ограничения, обусловленные строением самой молекулы) [10].

Иногда удобное для протекания реакции расположение молекул не заложено в периодической решетке кристалла, а возникает только при образовании в ней дефектов или дислокаций. Однако и в этом случае, как и при топохимических реакциях, процесс фактически протекает под контролем решетки, так как его направление и механизм определяются фиксированным расположением взаимодействующих молекул.

Важнейшим методом исследования твердофазных реакций является рентгеноструктурный анализ, так как он дает возможность строго и количественно установить все структурные и геометрические параметры начальных и конечных продуктов (валентные и двугранные углы, длины связей), что при топохимическом механизме может с достаточной полнотой охарактеризовать происходящий процесс. При нетопохимическом механизме сведения о дефектах, дислокациях, их числе и основных направлениях протекания реакции могут быть получены с использованием электронной микроскопии. Однако этого недостаточно, чтобы установить ориентацию молекул на границах дислокаций. В таких случаях часто применяют расчетные методы, позволяющие моделировать как характер взаимного расположения молекул, так и возможности их перемещений в ходе реакции.

Важной характеристикой твердофазных процессов является их гомогенность или гетерогенность. Под гомогенным в данном случае понимают процесс, продукт которого образует твердый раствор в решетке исходного соединения. При соответствующем гетерогенном процессе продукт образует собственную решетку и не дает твердых растворов с исходным соединением. При гомогенном механизме происходит переход типа монокристалл \rightarrow монокристалл, при гетерогенном — монокристалл исходного соединения разрушается. Необходимо отметить, что в ряде случаев исследования твердофазных реакций проводятся и на поликристаллических образцах, что затрудняет их рентгеноструктурное исследование. Так как данные о строении кристалла, получаемые на

основании рентгеноструктурного исследования, являются усредненными как в пространстве (по всему кристаллу), так и во времени, то этим методом гомо- или гетерогенность процесса охарактеризовать затруднительно (за исключением случаев так называемого динамического рентгеноструктурного анализа, применимого для сравнительно медленных процессов). Важную дополнительную информацию о характере твердофазных процессов, как и о движении молекул, участвующих в реакции, можно получить из рамановских фононных спектров. Таким образом, достаточно полную картину протекания твердофазных процессов можно получить только при комплексном исследовании строения и реакционной способности органических кристаллов, применяя всю совокупность указанных выше методов.

Изучение химических реакций в органических кристаллах (см. обзоры [1, 9–17]) привело к развитию нового научного направления, возникшего недавно на стыке органической химии и органической кристаллохимии — инженерии кристаллов. Цель этой новой научной дисциплины — понять и сформулировать основные закономерности и принципы построения таких упаковок потенциально реакционноспособных молекул в кристаллах, в которых для молекул созданы максимально благоприятные условия для участия в тех или иных химических реакциях и перегруппировках, не требующих диффузии, а только незначительной перестройки кристаллической упаковки при топохимическом контроле процесса [17].

Настоящая статья представляет собой обзор структурных исследований химических реакций в органических кристаллах, опубликованных главным образом после выхода в 1977 г. нашего предыдущего обзора на эту тему [1]. В обзор включены различные виды термических и фотокимических внутримолекулярных перегруппировок и реакции отщепления малых молекул в кристаллах органических соединений. Для демонстрации распространенности твердофазных реакций рассмотрено также несколько типичных твердофазных превращений в молекулярных кристалах, образованных комплексными соединениями.

Предложенное подразделение рассмотренных в обзоре реакций на внутримолекулярные перегруппировки и реакции с выделением малых молекул в известной мере условно. Первый из указанных типов включает такие процессы, при которых брутто-состав молекул исходных и конечных продуктов одинаков. Характер происходящих перестроек при этом достаточно разнообразен. Он может быть внутримолекулярным, и при этом только перенос протона может приводить к существенно разным результатам: например, к заметному изменению каркаса молекулы, результатом которого является изменение химических свойств соединений, или к незначительным геометрическим изменениям (перенос атома водорода по водородной связи и небольшие конформационные изменения), вследствие которого происходит существенное изменение физических характеристик образца, в частности, цвета.

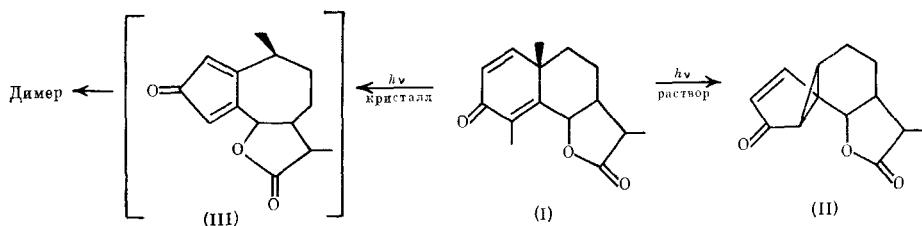
Перестройка молекул может осуществляться и за счет переноса более крупных атомных фрагментов, в частности, метильных или фенильных группировок. Здесь, наряду с примерами внутримолекулярного механизма, как, например, при стереоизомеризации комплексов металлов, возможны и межмолекулярные процессы. Следует подчеркнуть, что все упомянутые процессы переноса атомов или групп протекают указанным образом только благодаря их удачному расположению в кристалле, причем такое расположение может быть заложено как в структуру самого кристалла, так и «создаваться» на его дефектах или дислокациях.

Характер реакций второго типа (с выделением малых молекул) в большинстве случаев предопределен не только самим расположением молекул, но и их взаимодействиями в кристалле, в частности, существованием системы межмолекулярных водородных связей, по цепям которых во многих случаях идет реакция. Ярким проявлением роли таких взаимодействий служит неодинаковость протекания реакций на разных гранях и в разных направлениях кристаллов.

II. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Исследование контролирующего влияния упаковки молекул в кристалле на фотохимическое поведение органических систем, претерпевающих мономолекулярные фотоперегруппировки в растворе, было начато, согласно [10], работами по изучению фотопревращений сантонина (I) в твердой фазе. Было обнаружено, что при фотолизе кристаллического сантонина образуется не люминосантонин (II), как это наблюдается в растворе, но продукт, появление которого может быть объяснено образованием и последующей димеризацией циклопентадиенона (III) (схема 1). Однако взаимосвязь между структурой и реакционной способностью осталась в этом случае невыясненной и требующей дальнейшего изучения.

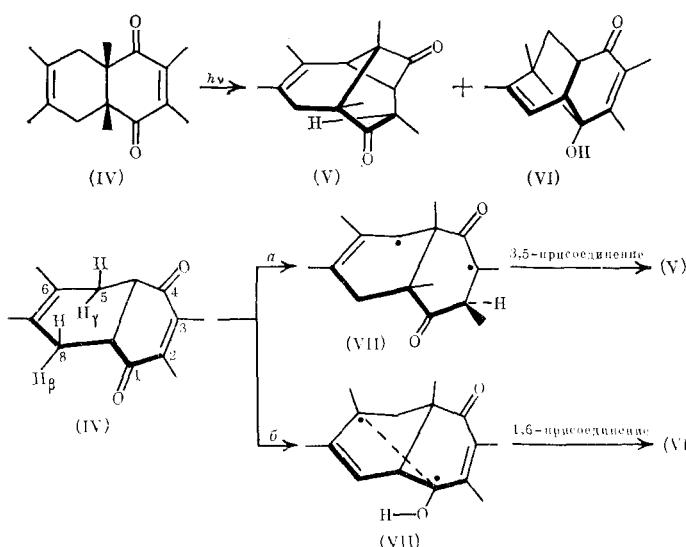
Схема 1



1. Изомеризация производных нафтохинона

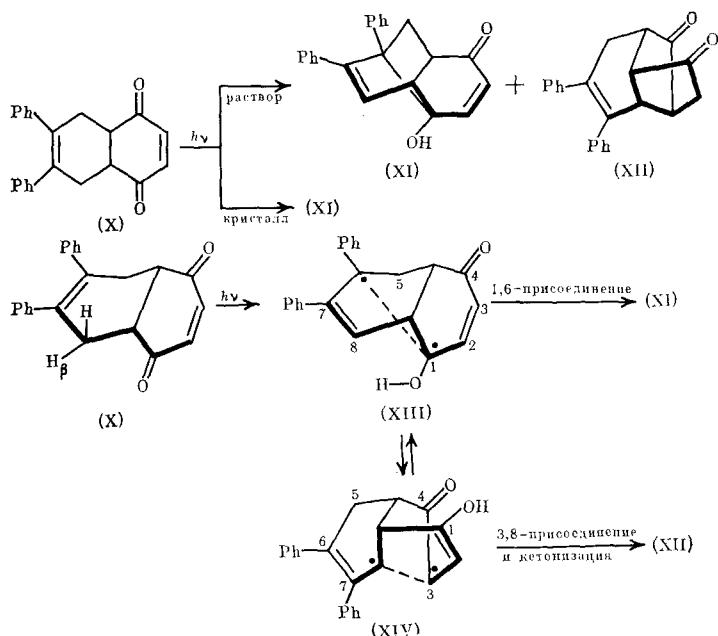
Исследования фотохимических реакций растворов дильс-альдеровских аддуктов нециклических 1,3-диенов с *n*-хинонами показало, что этим системам свойственны два основных типа реакций, зависящих от характера заместителей в исходном аддукте [18, 19]. При взаимодействии хинона и 1,3-диенов (например, 2,3-диметилбутадиенового аддукта (IV), схема 2) при облучении раствора в качестве основного продукта образуются циклобутаноны типа (V), а в качестве побочного продукта обнаружено соединение (VI) (соотношение (V) : (VI) = 2 : 1). Образование этих фотопродуктов требует, на первый взгляд, очень большой молекулярной перестройки соединения (IV); однако оказалось, что облучение кристаллов (IV) дает же же продукты и в том же соотношении 2 : 1, что и в растворе [20, 21].

Схема 2



Циклогексановое кольцо молекулы (IV) в кристалле имеет конформацию полукресла и *цис*-сочленено с приблизительно плоским ендионовым кольцом. Образование циклобутанона (V) (реакция (a) на схеме 2) происходит за счет переноса аллильного атома H_γ к атому C(2) ендионового хромофора и последующего образования связи между атомами C(3) и C(5) в образующемся дирадикале (VII). Механизм образования диенола (VI) ((б) на схеме 2) должен включать первоначальное возбуждение молекулы с последующим переносом атома H_β на атом O карбонильной группы при C(1) с образованием промежуточного дирадикала (VIII). Протекание этих двух конкурирующих твердофазных фотопроцессов определяется двумя факторами: 1) геометрия исходных молекул весьма благоприятна для внутримолекулярных переходов атомов водорода; 2) промежуточные состояния, возникающие при переносе атомов H, идеально подходят для последующего внутримолекулярного взаимодействия образовавшихся дирадикалов. Форма молекул фотопродуктов (V) и (VI) при этом весьма сходна с формой исходной молекулы (IV) [6]. Аналогичные данные получены также для аддуктов реакции Дильса — Альдера дурахинона с *транс,транс*-2,4-гексадиеном (IX) [10].

Схема 3



Фотолиз дильс-альдеровского аддукта *n*-бензохинона с 2,3-дифенилбутадиеном (X) в растворе дает продукты (XI) и (XII) в соотношении 3:1 (схема 3) [10]; в этом случае фотопродукты типа циклобутанона не образуются. В твердой фазе фотолиз (X) приводит к ненасыщенному спирту (XI) (который может рассматриваться как аналог (VI)); дикетон (XII) не образуется. Ответ на вопрос о причинах различия продуктов реакции в разных средах дало рентгеноструктурное исследование соединения (X) [22]. Поскольку найденная в случае кристалла общая твист-конформация молекулы (X), по-видимому, преобладает и в растворе, можно предположить, что как в жидкой, так и в твердой фазах реакция начинается при одной и той же конформации исходной молекулы (X), а различия в продуктах реакции определяются конформационной гибкостью дирадикального интермедиата (XIII), образующегося при переносе β -атома водорода. В самом деле, дирадикал (XIII) характеризуется той же конформацией, что и его предшественник (X), и мо-

жет претерпевать как в растворе, так и в твердой фазе дирадикальную конденсацию в диеноновый спирт (XI). Непосредственное образование из дирадикала (XIII) дикетона (XII) стерически невозможно [10] и требует конформационной перестройки циклов с переходом к дирадикалу (XIV). Естественно, что такой переход, допустимый в растворе, в кристалле уже невозможен, в связи с чем фотопродукт (XII) образуется только при проведении реакции в жидкой фазе.

Другим примером неодинакового течения химической реакции в кристалле и растворе, обусловленного различными возможностями необходимых конформационных перестроек реагирующих молекул в жидкой и твердой фазах, могут служить внутримолекулярные перегруппировки в кристаллах 1,3-дифенил-2-инданиона и N,N-диалкил- α -оксоамида [23, 24]. Если же строение молекулы ограничивает возможные конформационные перестройки, то продукты превращения в растворе и в кристалле, как правило, одинаковы; например, наличие аксиальной CH₃-группы в молекуле (IV) предотвращает перестройку интермедиатов (VII) и (VIII) и ведет к идентичности продуктов реакции фотопревращения (IV) в обеих исследованных фазах.

Все рассмотренные фотореакции начинаются с внутримолекулярного отрыва атома водорода. В табл. 1 приведены данные о геометрии пяти соединений, для которых наблюдается фотоинициированный твердофазный отрыв β -атома водорода карбонильным атомом кислорода (приводящий к образованию енонового спирта), а также двух аддуктов реакции Дильтса — Альдера, в которых происходит отрыв γ -атома водорода еноновым атомом углерода с образованием фотопродуктов циклобутанового типа. Хотя данные табл. 1 относятся не к реальной геометрии молекулы в момент фотохимической реакции (рентгеноструктурное исследование дает параметры только ее основного электронного состояния), но они позволяют выявить факторы, благоприятствующие таким реакциям. В особенности это относится к переносу β -атома водорода на кислород, поскольку достаточно вероятно [25—32], что карбонильный фрагмент енонов (а также, по-видимому, ендионов) при фотовозбуждении сохраняет геометрию своего основного состояния. Даже при переносе атома H_β на еноновый атом C рентгеноструктурные данные о взаимном расположении атомов H_γ и C(2) достаточно точно передают геометрию возбужденного состояния, поскольку при скручивании еноновой π -связи C=C при образовании активированного состояния меняется главным образом параметр τ_c [25—32] (данные о возможной планарности молекул енонов в активированном состоянии см. в [33, 34]). Отметим, что такое скручивание может облегчать отрыв за счет более точного направления 2p-орбитали атома C(2) на атом H_γ, т. е. за счет увеличения угла τ_c в сторону идеального значения 90° [10].

Расстояния от атома водорода до «отрывающего» атома, при которых наблюдается перенос атома H, варьируют от 2,26 до 2,58 Å для отрыва кислородом и от 2,66 до 2,89 Å для отрыва углеродом, что согласуется с разницей ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и C (1,52 и 1,70 Å [35, 36]). Автор работы [10] считает, что внутримолекулярный перенос атома водорода осуществим на расстояниях, сравнимых с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов взаимодействующих атомов. Если исходить из того, что радиус атома H равен 1,20 Å [36], то эти суммы составят 2,72 Å для атомов H и O и 2,90 Å для H и C. Эти значения заметно больше предложенных ранее на основе расчетов и/или молекулярных моделей. Так, например, в [37] для внутримолекулярных фотохимических реакций переноса атома H предложен сферический «активный объем» карбонильной группы, радиус которого оценен в 1,7–2,1 Å.

Не менее важна взаимная ориентация орбиталей «отрывающего» атома и атома H. Как видно из табл. 1, β -атом H во всех случаях (в пределах нескольких градусов) расположен в среднеквадратичной плоскости «отрывающей» карбонильной группы, что благоприятно для хорошо изученного [38] переноса атома H на лежащий в той же плоскости возбужденный карбонильный фрагмент. Значения Δ_o для этих

ТАБЛИЦА 1

Внутримолекулярные твердофазные реакции, сопровождающиеся переносом атома водорода [15]

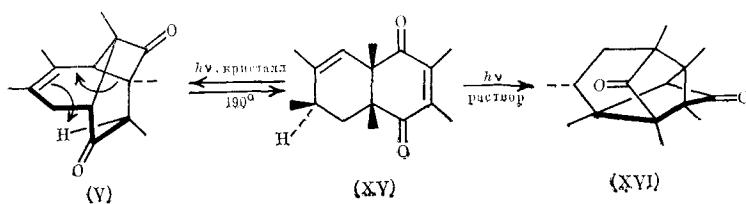
Исходные соединения	Продукты, содержащие ёнокислый фрагмент	$R(H_\beta \cdots O(1))$			$R(H_\gamma \cdots C(2))$			
		R , Å	τ_{O_1} , град	$\Delta\tau_{O_1}$, град	R , Å	τ_{C_2} , град	$\Delta\tau_{C_2}$, град	
	(XI)	2,46	3	81,3	*	—	—	
		2,57	5	80,7	*	—	—	
		2,58	8	83,6	*	—	—	
	(VI)	2,47	0	85,4	(V)	2,89	52	72,6
		2,26	1	86,4		2,66	50	74,4

Обозначения: τ_{O_1} — отклонение атома H_β от плоскости карбонильной группы при атоме $C(1)$; $\Delta\tau_{O_1}$ — угол $C(1)O(1)H_\beta$; τ_{C_2} — отклонение атома H_γ от плоскости двойной связи $C(2)=C(3)$; $\Delta\tau_{C_2}$ — угол $C(3)C(2)H_\gamma$.

* Не образуется.

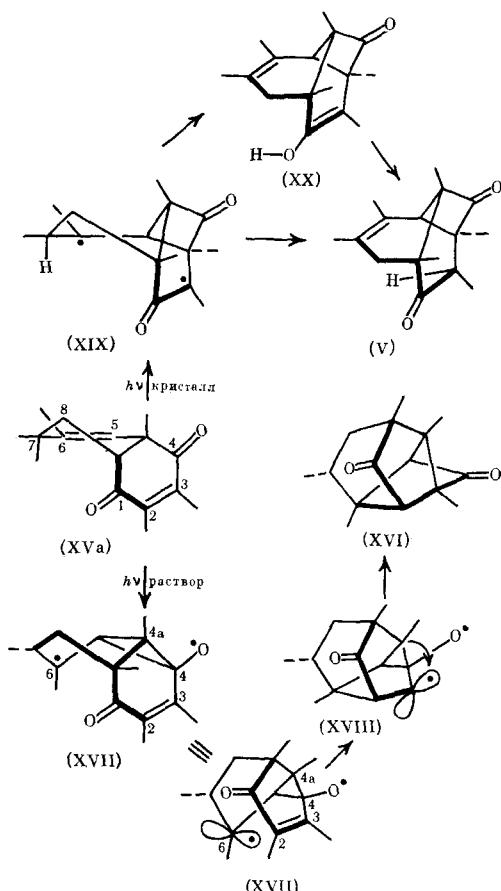
систем, близкие к 90° (табл. 1), также почти идеальны для рассмотренного переноса [10].

Схема 4



Циклобутанон (V) в ходе термолиза при 190° претерпевает ретроеновое превращение (схема 4), давая с хорошим выходом кристаллический β,γ -ненасыщенный кетон (XV) [18], дальнейшее фотохимическое превращение которого в растворе и в кристалле протекает совершенно по-разному. Если в растворе образуется взрывчатый фотопродукт (XVI), то в кристалле почти количественно регенерируется исходный циклобутанон (V) [39]. Согласно рентгеноструктурным данным, кетон (XV) имеет в кристалле конформацию (XVa) (схема 5), причем объемистый CH_3 -заместитель при атоме C(7) занимает здесь псевдоэкваториальное положение. Если предположить, что (XVa) ведет себя как типичный ${}^3(\pi,\pi^*)$ -возбужденный β,γ -ненасыщенный кетон, то на первой стадии он должен претерпевать хорошо известную окса-ди- π -метановую перегруппировку [40–43], состоящую в образовании мостика между карбонильным атомом C и винильной группой, что приводит к продукту (XVII). Переход к (XVI) требует затем разрыва связи C(4)–C(4a), образования связи C(4a)–C(3) и образования связи C(6)–C(2) (схема 5).

Схема 5

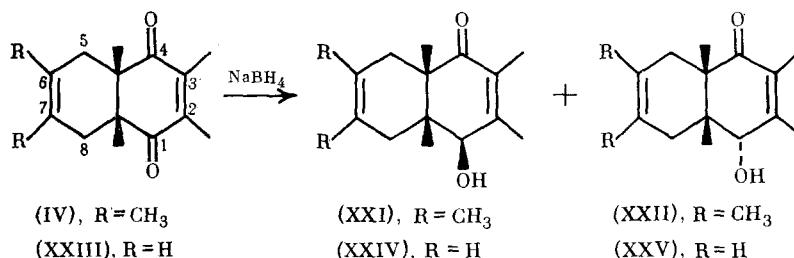


Как отмечается в [10], каждый из этапов рассмотренного перехода (XV)→(XVI) включает существенное перемещение атомов, деформацию молекулы и в конечном счете приводит к продукту, форма молекулы которого имеет весьма мало общего с формой исходной молекулы. Этого не наблюдается в случае твердофазной перегруппировки, в чем и состоит коренное различие реакционной способности (XV) в двух рассмотренных разных фазовых условиях.

Детальное сопоставление показывает, что формы молекул соединения (XV) и его фотопродукта (V) очень близки. Образование (V) происходит за счет возникновения связи $C(3)-C(5)$ ($2p$ -орбитали атомов

C(3) и C(5) направлены навстречу друг другу; расстояние C(3)...C(5), равное 3,12 Å, меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома C(3,40 Å) [20], через промежуточное соединение (XIX), вслед за чем идет внутримолекулярный перенос псевдоаксиального атома H от атома C(7) на C(2), происходящий либо непосредственно, либо через енол (XX). Конфигурация атома C(7) в (XVa) для такого переноса чрезвычайно выгодна: расстояние H(7)...O(1) равно 2,64 Å, углы $\tau_c = 28,5^\circ$, $\Delta_0 = 84,7^\circ$. Описанный механизм твердофазного перехода требует наименьшего смещения атомов от начального положения: происходит региорегидризация атомов C(2), C(3), C(5) и C(7), сближение атомов C(3) и C(5), но общая форма молекулы сохраняется. В [15] предложен и другой механизм превращения (XV) \rightarrow (V), отличающийся от изложенного выше последовательностью стадий.

Схема 6



Восстановление дурохинон-бутадиенового аддукта Дильса — Альдера (IV) приводит к смеси спиртов (XXI) (50%) и (XXII) (35%) (схема 6). Аналогичным образом восстановление дурохинон-бутадиенового аддукта (XXIII) дает продукты (XXIV) (63%) и (XXV) (31%). Фотохимическое поведение этих продуктов восстановления в твердой фазе резко отличается от наблюдаемого в растворе [44, 45]. Облучение при $\lambda > 330$ нм бензольных растворов всех четырех тетрагидрофтахинонов (схема 7) приводит к продуктам внутримолекулярного [2+2]-циклопри- соединения, имеющим тетрацикло [5.3.0.0^{2,6}.0^{4,9}]декановый остов. В случае (XXI) и (XXIV) конфигурация несущего OH-группу атома C такова, что первоначально образующиеся кетоспирты (XXVIa) и (XXVIb) циклизуются с образованием внутренних гемиацеталей (XXVIIa) и (XXVIIb). В то же время образование подобных ацеталей из фотопро- дуктов (XXVIIIa) и (XXVIIIb) уже не наблюдается.

Схема 7

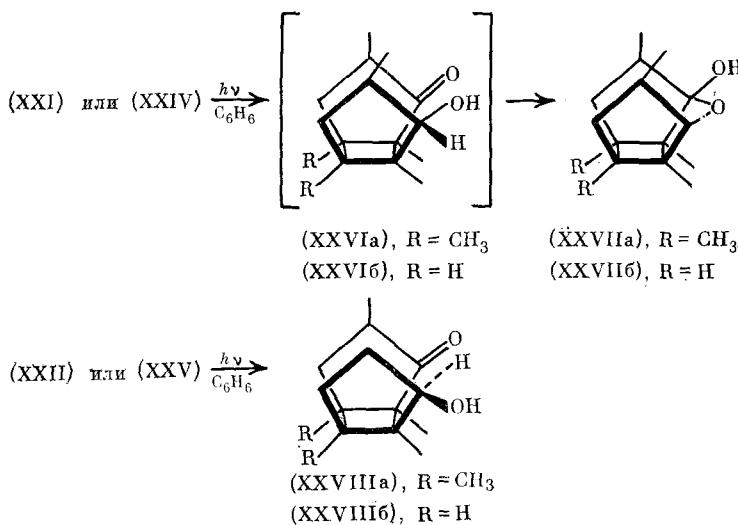
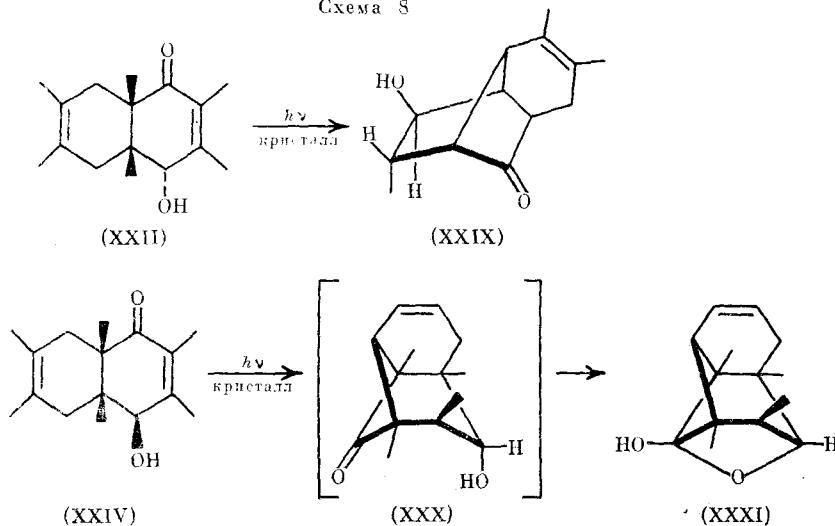
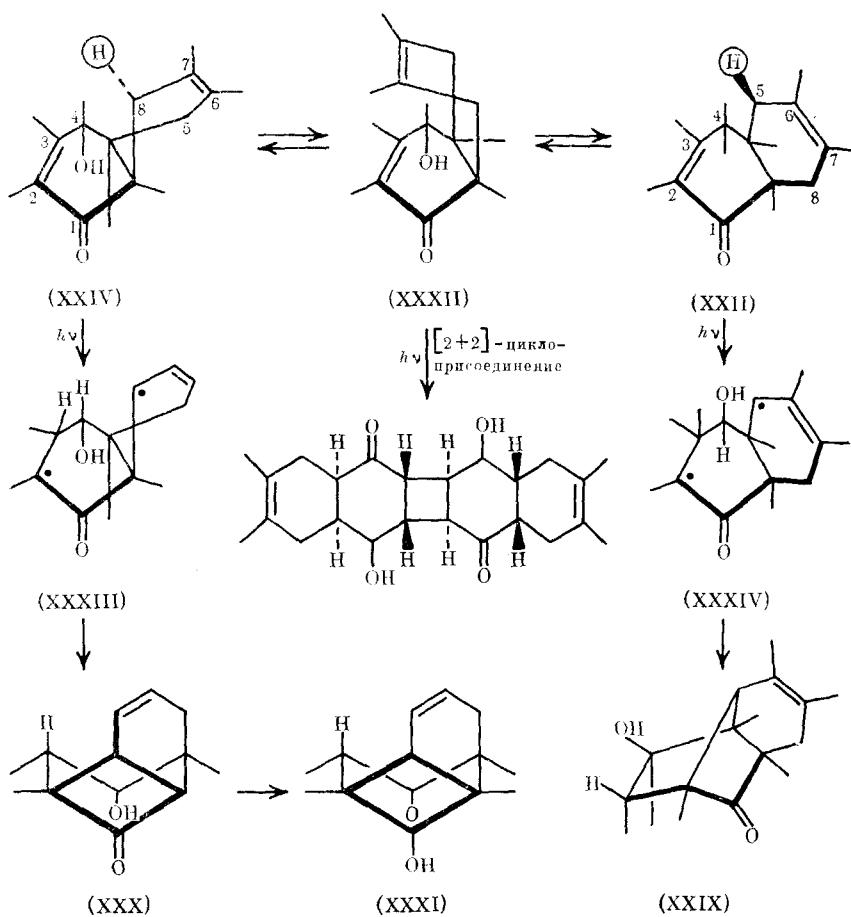


Схема 8



Облучение этих же веществ в твердой фазе не приводит к образованию продуктов каркасной структуры. Характер фотопродуктов, образующихся в твердой фазе, как и в растворе, определяется расположением гидроксильных групп в молекуле субстрата; типичная картина приведена на схеме 8. Отметим, что для получения кето-спирта (XXIX)

Схема 9



с хорошим выходом используют облучение поликристаллических образцов (XXII); точно так же, для количественного образования гемиациетали (XXXI) используют фотолиз поликристаллов (XXIV) (структурная схема этого процесса дана в [31]).

На схеме 9 показана конформация молекул циклогексенонов (XXII) и (XXIV) в кристалле [46]: циклогексеноное кольцо в конформации полукресла *цис*-сочленено с циклогексеновым фрагментом (также полукресло). Поскольку атомы С, несущие ОН-заместители, имеют в (XXII) и (XXIV) противоположные конфигурации, эти молекулы характеризуются противоположными направлениями скручивания второго цикла. Фотопродукт (XXXI) образуется из конформера (XXIV) за счет переноса аллильного атома водорода от С(8) к С(3) и последующего замыкания связи С(2)—С(8) в дирадикале (XXXIII). Фотопродукт (XXIX) образуется через конформер (XXII) за счет переноса С(5)→С(3) аллильного атома Н и последующего замыкания связи С(2)—С(5) в образующемся дирадикале (XXXIV).

Как и в других описанных выше случаях, превращения (XXII) и (XXIV) происходят при минимальных деформациях молекул. Перенос атома водорода осуществляется на расстояние 2,72 Å в (XXII) и на 2,84 Å в (XXIV), что меньше требуемого для переноса на атом углерода предельного расстояния 2,90 Å. Существенна также конформационная близость дирадикалов (XXXIII) и (XXXIV) к продуктам (XXXI) и (XXIX).

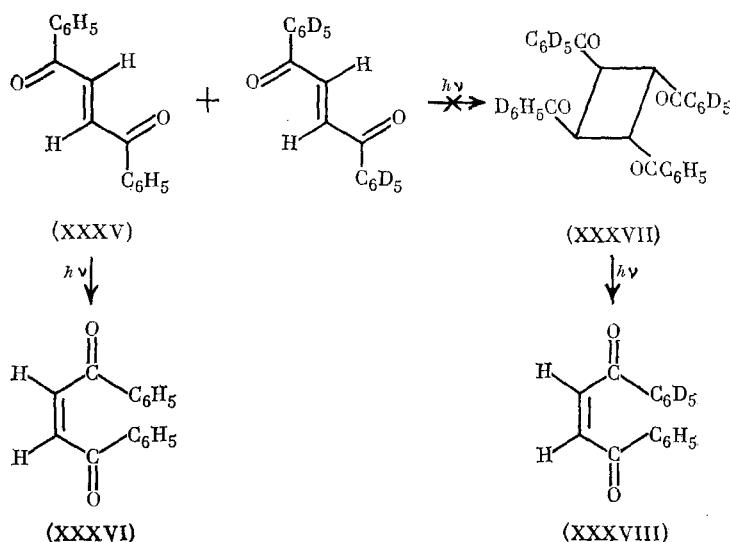
Сравнительный анализ реакционной способности в твердой фазе изомеров (XXI) и (XXII), выполненный на основании их рентгеноструктурного исследования [47], показал, что их молекулы в кристалле имеют разные конформации, причем расстояния от атомов Н₁ до атомов С(2) и С(3) в (XXII) несколько меньше, чем в (XXI) (2,78; 2,72 и 2,88; 2,92 Å соответственно), чем и объяснена активность (XXII) (и неактивность (XXI)) в отношении твердофазного превращения, идущего через перенос атома Н₁ на β-еноновый атом С(3). Отметим, что значения углов Δ_c и τ_c (табл. 1) в (XXI) и (XXII) оказались близки: 75,2; 78,5 и 49,3; 53,2° соответственно.

2. Изомеризация 1,2-дибензоилэтилена

Кристаллический *транс*-1,2-дибензоилэтилен (XXXV) на свету постепенно превращается в *цис*-изомер (XXXVI) [48]. Поскольку при использовании в этой реакции твердого раствора *бис*-пентадейтерированного аналога соединения (XXXV) (в недейтерированном (XXXV)) не было обнаружено методом масс-спектрометрии соответствующего перекрестного продукта — бензоил(пентадейтеробензоил)этилена (XXXVIII), предполагается, что рассматриваемая изомеризация не включает стадию промежуточного образования производного циклобутана (XXXVII) (схема 10) [49].

Для изучения факторов, влияющих на твердофазные *цис*-*транс*-превращения соединений рассматриваемого класса, были определены структуры (XXXV), *транс*-1,2-дитолуилэтилена (XXXIX) [48], (XXXVI) и *цис*-1,2-*бис*(*n*-хлорбензоил)этилена (XL) [50]. Анализ параметров молекул указывает на значительную потерю сопряжения между карбонильными и фенильными группами в (XXXV) по сравнению с (XXXIX). Упаковка молекул в кристаллах (XXXV) и (XXXIX) имеет стопочный характер и не определяется взаимными контактами карбонильных групп, как в *цис*-изомерах (XXXVI) и (XL). Значительные расстояния между центрами двойных связей (5,0 Å (XXXV) и 5,4 Å (XXXIX)) делают невозможным протекание здесь твердофазных реакций димеризации с образованием производных циклобутана, что согласуется с данными [49]. Взаимная ориентация кристаллографических осей фаз (XXXV) и (XXXVI) установлена по рентгенограммам соединения (XXXV), на которых появляются отражения, характерные для (XXXVI) [49]. Плотность упаковки в случае *цис*-изомера немного меньше (объемы ячеек $V_{цис}=608,9$, $V_{транс}=596,1$ Å³). Переход (XXXV)→(XXXVI) сопровожда-

Схема 10

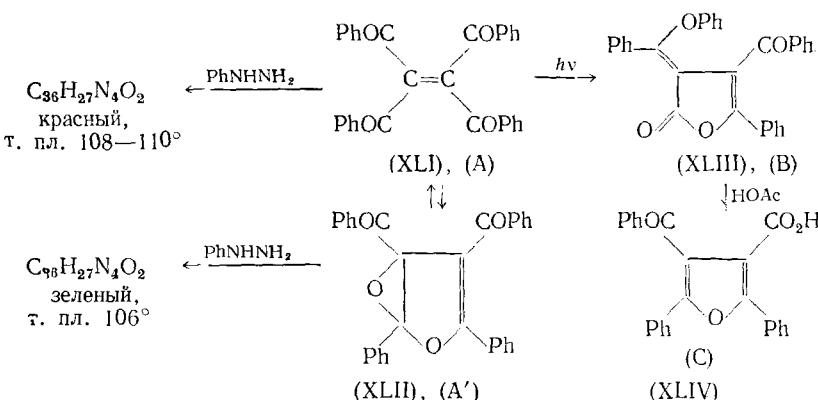


ется потерей центра симметрии и приводит к изменению пространственной группы ($P2_1/c \rightarrow P2_1$). Даже в весьма совершенных кристаллах (XXXV) скорость перегруппировки мала, т. е. фотоизомеризация, по-видимому, происходит в дефектных областях и распространяется по дислокациям, образующимся вокруг зародышей *цикло*-изомера [48].

3. Изомеризация тетрабензоилэтилена

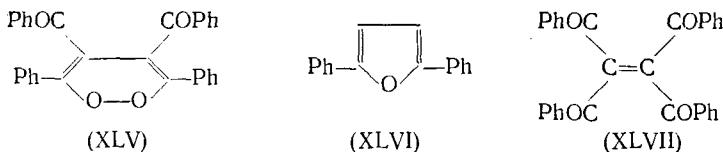
Тетрабензоилэтилен существует в виде трех кристаллических форм: двух бесцветных (A и A') и желтой (B), которым были приписаны структуры (XLII), (XLII) и (XLIII) соответственно (схема 11) [51—55].

Схема 11



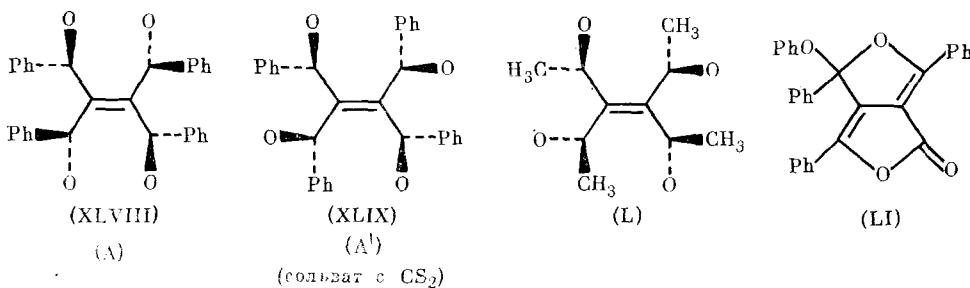
На свету форма (A), образующаяся при кристаллизации из большинства органических растворителей, необратимо переходит в форму (B), обработка которой уксусной кислотой дает продукт (C), которому была приписана структура (XLIV). Кристаллы (A') получаются кристаллизацией из CS_2 и устойчивы к действию света.

Кроме того, в [54] для (A') была предложена структура (XLV). В [55] структура (XLIV) продукта (C) подтверждена образованием при его разложении 2,5-дифенилфурана (XLVI). При анализе возможной структуры тетрабензоилэтилена использованы данные по тетраацетилпроизводному (XLVII) [51—55].



Рентгеноструктурным исследованием [56] установлено, что (A) и (A') в действительности представляют собой разные кристаллические модификации тетрабензоилэтилена, различие поведения которых при облучении видимым светом объясняется различием конформаций их молекул и их упаковки в кристаллах. Форме (A) отвечает конформация (XLVIII), форме (A') — (XLIX) (схема 12). Родственная молекула тетраацетилэтилена имеет в кристалле конформацию (L). Кроме того, рентгеноструктурное исследование [57] показало, что продукт (B) фотолиза (A) имеет структуру (LI), а не предложенную ранее в [52] структуру (XLIII).

Схема 12

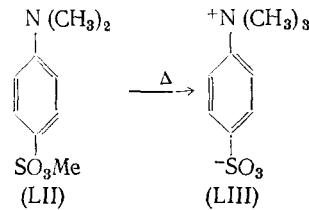


В кристалле (А) обнаружен межмолекулярный контакт карбонильного атома О с атомами Н в *o*-положении кольца длиной 2,62 (8) Å, что близко к сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов (2,72 Å [35, 36]), а также ряд достаточно коротких контактов с участием атомов Н в *m*-положении того же кольца. Возможно, что межмолекулярное взаимодействие в направлении этого контакта О...Н приводит к образованию фенильного радикала, атака которым соседней молекулы дает продукт (В); при этом генерирование следующего фенильного радикала приводит к распространению реакции по цепному механизму вдоль кристаллографической оси *a* [42].

В то же время авторы [57] не исключают и возможности внутримолекулярной перегруппировки (XLVIII) в (LI). Вследствие альтернирования отклонений карбонильных групп от плоскости этиленового фрагмента в молекуле (XLVIII) возможно образование Н-связей между карбонильными атомами О и о-атомами Н соседних бензоильных групп. Кроме того, альтернированное расположение бензоильных групп в (XLVIII) относительно этиленовой плоскости препятствует согласованному внутримолекулярному движению Ph-групп. Расположение атомов О в (XLVIII) благоприятствует образованию конденсированной фуро[3,4-с]-фuranовой системе (LI).

4. Перегруппировка метил-*n*-диметиламинобензолсульфоната

Метил-*p*-диметиламинонензольсульфонат (LII) перегруппировывается в твердой фазе в бетаин (LIII), скорость реакции растет с температурой до достижения точки плавления, а затем резко падает [58].



Рентгеноструктурное исследование показало [58], что кристалл (ЛИ) построен из стонок молекул, расположение которых удобно для переноса CH_3 -группы по молекулярной цепи. Невозможность внутримолекулярий перегруппировки была доказана экспериментально с использованием соответствующих дейтерозамещенных производных.

Процесс переноса CH_3 -группы моделировали, рассчитывая энергию взаимодействия молекулы (ЛИ) с приближающейся к ней CH_3 -группой [59], с помощью расширенного метода Хюккеля. Начальная геометрия молекулы была взята из данных рентгеноструктурного анализа. Степень пирамидальности CH_3 - и $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -групп варьировали по мере удаления от атомов N и O; CH_3 -группа предполагалась плоской при расположении на одинаковом расстоянии между атомами N и O.

На рис. 1 представлена зависимость энергии описанной системы от расстояний O— CH_3 и N— CH_3 и степени удаления CH_3 -группы (λ_1 и λ_2). Энергетическая поверхность оказалась обычной для реакций типа $X+YZ=XY+Z$, однако в левой нижней области, где обычно имеется седловая точка, здесь обращает на себя внимание наличие минимума. Пунктиром показан путь, отвечающий образованию аддукта с последующим отрывом эфирной CH_3 -группы. Механизм, по которому происходит образование новой связи с одновременным разрывом старой, отвечал бы диагональному пути на энергетической поверхности. Необходимость преодоления существенного энергетического барьера на таком пути заставляет предположить двухстадийный механизм процесса, включающий образование соответствующего промежуточного соединения. Общая энергия активации процесса вдоль такого пути реакции невелика, а относительная термодинамическая выгоданость молекулы продукта по сравнению с исходной молекулой составляет ~ 12 ккал/моль.

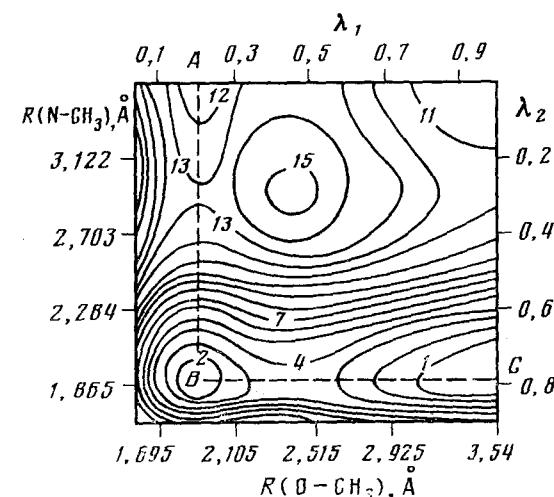


Рис. 1. Энергетическая поверхность реакции как функция удаления CH_3 -группы (λ_1 и λ_2) при разрыве связей O— CH_3 и N— CH_3 . Изоэнергетические линии проведены с интервалом 1 ккал/моль. Стадия A отвечает $\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$, стадия B — $(\text{CH}_3)_3\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ и стадия C — $(\text{CH}_3)_3\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- + \text{CH}_3$ [59]

молекулы продукта по сравнению с исходной молекулой составляет ~ 12 ккал/моль.

Рассчитаны заряды на атомах и порядки связей по Малликену для молекул исходного соединения и продукта. Отрывающаяся CH_3 -группа имеет большой положительный заряд, который частично переносится на остальные CH_3 -группы. В ходе этой перегруппировки отрицательный заряд на атоме N становится меньше, а на атоме O больше. Мигрирующая CH_3 -группа оставляет связывающий электрон на атоме O, но в то же время захватывает электрон от атома N для образования новой связи, поэтому общее изменение заряда CH_3 -группы должно быть невелико. Реакция с образованием метильных радикалов при этом не реализуется, так как такой путь привел бы к большой энергии активации.

Оценка изменения энергии кристаллической структуры при движении CH_3 -группы в сторону соседней молекулы (а также при изменении характера координации атома N) при перемещении CH_3 -группы в кристалле была проведена методом атом-атомных потенциалов [68] с учетом электростатической составляющей. Расчет показал, что смещение CH_3 -группы на 1 Å приводит к изменению энергии кристаллической

X—YZ=XY+Z, однако в левой нижней области, где обычно имеется седловая точка, здесь обращает на себя внимание наличие минимума. Пунктиром показан путь, отвечающий образованию аддукта с последующим отрывом эфирной CH_3 -группы. Механизм, по которому происходит образование новой связи с одновременным разрывом старой, отвечал бы диагональному пути на энергетической поверхности. Необходимость преодоления существенного энергетического барьера на таком пути заставляет предположить двухстадийный механизм процесса, включающий образование соответствующего промежуточного соединения. Общая энергия активации процесса вдоль такого пути реакции невелика, а относительная термодинамическая выгоданость молекулы продукта по сравнению с исходной молекулой составляет ~ 12 ккал/моль.

структуре лишь на 7 ккал/моль. Для $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -группы отклонение заместителей в сторону приближающейся CH_3 -группы затруднено, но почти свободно (в пределах 40°) в противоположную сторону.

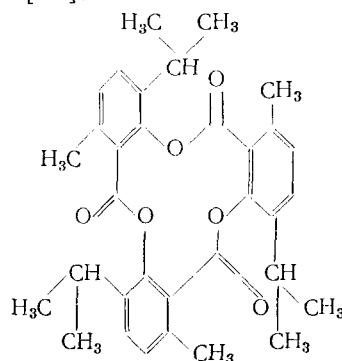
Для выяснения характера изменений энергии упаковки молекул в кристалле при переходе от (LII) к (LIII) был также проведен расчет энергии структуры (LII) с координатами, взятыми из результатов ее рентгеноструктурного исследования [58], и энергии модельного кристалла, построенного из молекул (LIII), но упакованных в решетку (LII) [59]. Оказалось, что эта гипотетическая структура существенно менее выгодна, чем реальная структура (LII). Это, по-видимому, и является одной из причин того, что описанное выше превращение не происходит по типу монокристалл — монокристалл.

Дополнительные сведения о механизме рассматриваемой реакции были получены из рамановских фононных спектров [60–62], которые дают информацию как о структуре, так и о динамике решетки, благодаря чему из них могут быть получены характеристики гомогенности или гетерогенности твердофазных процессов. Динамика решетки кристалла, в котором осуществляются твердофазные реакции, может благоприятствовать их протеканию (так называемое «фононное усиление»). Для обнаружения возможности такого усиления рассматривают температурную зависимость фононных спектров, где можно наблюдать смягчение некоторых мод, которое свидетельствует об увеличении амплитуд молекулярных движений именно в тех кристаллографических направлениях, по которым возможно протекание твердофазных реакций.

Анализ фононных спектров кристаллов (LII) [61] позволил заключить, что в данном случае твердофазная реакция является гетерогенной; это находится в согласии с выводами работы [59]. Изучение температурной зависимости фононного спектра обнаружило смягчение одной из мод (27 см^{-1}), что говорит о возможности фононного усиления рассмотренной реакции.

5. Геометрическая изомеризация *цис*-стильбена в клатратных комплексах

Выше обсуждались внутримолекулярные твердофазные перегруппировки в кристаллах, построенных из одинаковых молекул. Естественно, что такие реакции возможны и в соединениях включения (клатратах), где реагирующие молекулы заключены в полости кристаллической решетки молекул «хозяина». Из многочисленных известных кратратообразователей наибольшее внимание в соответствии с темой настоящего обзора привлекает три-*o*-тимотид (TOT), образующий кратраты разного типа [63], общей особенностью которых является их хиальная структура [64]. Это, в частности, создает возможность асимметрического синтеза при реакциях прохиральных молекул «гостя», включенных в хиальные кристаллы TOT [65].



Первым примером фотоиндуцированной стереоизомеризации в кристаллах кратратов TOT является твердофазная перегруппировка *цис*-стильбен·TOT→*транс*-стильбен·TOT под действием УФ-облучения [63].

Обратный переход в кристалле пока не наблюдался, хотя в растворе оба эти процесса возможны [66]. Количественно протекающая *цис* → → *транс*-фотоизомеризация хорошо изучена и для кристаллических олефинов (например, для производных коричной кислоты) в отсутствие клатратсобразователей [7, 67], причем общей особенностью всех этих процессов является отсутствие обратного перехода *транс*-изомеров в *цис*-изомеры. Этим твердофазные процессы такого рода принципиально отличаются от жидкофазных, когда перегруппировки могут протекать в обоих направлениях [63].

Конформации молекул ТОТ в кристаллах клатратов *цис*-стильбен-TOT (LIV) и *транс*-стильбен-TOT (LV) очень близки между собой [63]. В кристалле (LV) две симметрически независимые (т. е. не связанные элементами симметрии пространственной группы) молекулы стильтбена расположены в центрах симметрии, заполняют непересекающиеся каналы, параллельные кристаллографическим осям *a* и *b* соответственно, и разупорядочены (статистически или динамически), что проявляется в высоких значениях тепловых параметров их атомов. Молекулы, включенные в состав различных инклюзионных комплексов, вообще могут характеризоваться как полной ориентационной разупорядоченностью, что в некоторых случаях удается зарегистрировать методом ЯМР в твердом теле [64], так и достаточно высокой упорядоченностью, степень которой, как, например, в случае (XL), можно надежно охарактеризовать методом рентгеноструктурного анализа.

Упаковка симметрически независимых молекул *транс*-стильбена в указанных выше двух разных типах каналов одного кристалла (LV) различается расстояниями С...С между соседними молекулами в канале каждого данного типа (4,60 и 3,83 Å) и расстояниями между плоскостями, проходящими через ароматические кольца соседних молекул (0,6 и 2,0 Å). Молекулы *цис*-стильбена в кристалле (LIV) разупорядочены по двум позициям (связанным центром симметрии), суммарная заселенность которых меньше, чем заселенность позиций *транс*-стильбена в кристалле (LV).

ТАБЛИЦА 2
Объем каналов в клатратах
(LIV) и (LV) [63]

Канал	V_c , Å ³	V_{π} , Å ³
<i>a</i> -Канал (LV)	570	94
<i>a</i> -Канал (LIV)	570	72
<i>b</i> -Канал (LV)	826	56
<i>b</i> -Канал (LIV)	887	103

Обозначения: V_c — свободный объем в матрице ТОТ; V_{π} — полезный объем (доступный для молекул «гостя»).

молекулы «гостя» (полезный объем), испытывает значительное изменение (а именно, резко меняется в *b*-каналах и меньше — в *a*-каналах), что может быть объяснено изменением формы каналов при сохранении их объемов.

Предпочтительность *транс*-стильбена для включения в ТОТ может быть связана с взаимным соответствием симметрии молекулы «гостя» и полости в матрице молекулы «хозяина». Отсутствие центросимметричности у молекул *цис*-стильбена создает менее благоприятные условия для их упаковки в центросимметричной полости, благодаря чему соответствующий клатрат менее стабилен. Это полезно учитывать при поиске подходящих молекул для включения в решетку данного «хозяина». Например, можно ожидать, что для «хозяина», образующего центросимметричные полости, предпочтительнее *мезо*-(*R,S*)-диастереомеры, чем *D*- или *L*- (*RR* или *SS*)-стереоизомеры, а полости с симметрией C_2 будут, напротив, предполагать предпочтительность включения молекул второго типа.

Превращение включенных молекул в клатратах требует предварительного изменения формы и объема каналов; очень близкие плотности и параметры элементарных ячеек клатратов (I IV) и (LV) указывают на незначительное изменение свободного объема в матрице ТОТ. Как видно из табл. 2, если общий объем всех пустот (свободный объем) в матрице ТОТ при переходе (LIV) → → (LV) меняется незначительно, то та его часть, в которой могут размещаться

При рассмотрении любой твердофазной химической реакции, если она отличается от соответствующей реакции в растворе, возникает вопрос о том, каким образом и на каких стадиях кристаллическая среда оказывает влияние на ее ход. В связи с этим протекание термических твердофазных реакций полезно разделить на четыре стадии: первоначальное «разрыхление» упаковки молекул в «реакционном центре» кристалла, последующее их внутри- или межмолекулярное химическое превращение, затем формирование твердого раствора образовавшегося продукта в исходном субстрате и, наконец, заключительное отделение фазы продукта [10]. В случае фотохимических твердофазных реакций первая стадия как таковая, естественно, отсутствует, и ее роль играет фотовозбуждение кристаллической системы.

Реакции фотоизомеризации в клатратах ТОТ можно рассматривать как процессы, протекающие в замкнутом объеме «реакционной полости» кратрата. Альтернативное объяснение — возможность для молекул дифундировать из замкнутых полостей кратрата в его менее «стесненные» положения, в которых они сначала претерпевают химические превращения, а затем происходит рекристаллизация ТОТ и продукта реакции (*транс*-стильбена) с образованием конечного кратрата. Хотя второй путь и нельзя полностью исключить, в [63] отдается предпочтение процессу в «реакционной полости».

В отношении твердофазного перехода (LIV) \rightarrow (LV) авторы работы [63] сделали вывод, что превращение молекулы с симметрией C_1 в молекулу точечной группы C_i внутри полости той же симметрии C_i — основной фактор, определяющий наблюдаемую фотохимическую реакцию. Поскольку *цис-транс*-изомеризация стильтбена требует внутреннего вращения одного фрагмента молекулы относительно другого на 180° и тем самым предполагает определенную деформацию реакционной полости, было высказано предположение о легкости такого рода деформаций в кратратах ТОТ, что, в частности, подтверждается большим разнообразием способных включаться в них молекул [63, 67]. Проявление в кристалле (LV) температурной зависимости скоростей *цис-транс*-изомеризации стильтбена, по-видимому, связано со своеобразной активацией «разрыхления» упаковки молекул в соответствующей полости [10, 63], которое способствует более свободному внутреннему вращению, необходимому для указанной *цис-транс*-изомеризации. Нарушение упорядоченности расположения молекул в кратрате ТОТ при подобном разрыхлении упаковки не всегда обратимо, и если они не возвращаются на свои первоначальные позиции или если нарушается согласованность их перемещения в разных частях кристалла, то переход типа монокристалл — монокристалл не реализуется, и образуются отдельные кристаллы новой фазы.

6. Изомеризацияmono-аддукта 11-циано-1,6-метано[10]аннулена и 4-метил-1,2,4-триазолин-3,5-диона

При изучении жидкофазных реакций Дильса — Альдера мостиковых [10]аннуленов с N-метил- и N-фенилтриазоиндолинами в работе [69] были выделены изомеры экзо- (LVI) и эндо-типа (LVII) моно-аддуктов 11-циано-1,6-метано[10]аннулена с 4-метил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом (рис. 2) [70]. Выяснилось, что взаимодействие (LVI) и (LVII) со вторым молем 4-метил-1,2,4-триазолин-3,5-диона приводит только к одному изомеру *бис*-аддукта (LVIII), а именно, имеющему эндо,эндо-конфигурацию. Таким образом, исходный моно-аддукт экзо-типа претерпевает конфигурационное превращение (LVI) \rightarrow (LVII) в изомер эндо-типа до или в ходе реакции с диенофилом [69, 71].

Подобное исследование аналогичной твердофазной перегруппировки (LVI) \rightarrow (LVII) показало [71], что при нагревании до 75°C внутри монокристалла (LVI) появляются темные полосы, хотя его внешний вид не изменяется. Полный переход (LVI) \rightarrow (LVII) осуществляется при температуре вблизи 175°C : рентгенограммы (LVI) и (LVII) становятся идентичными (метод порошка), причем реакция в монокристалле при-

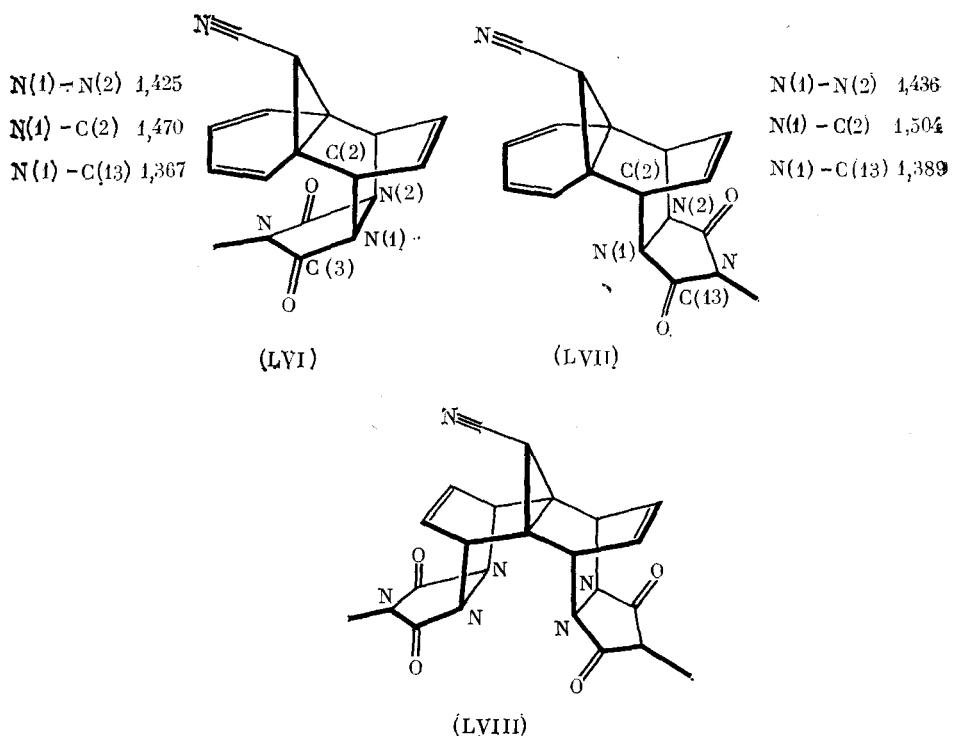


Рис. 2. Строение экзо- и эндо-изомеров (LVI) и (LVII) моно-аддукта, а также эндо-, эндо-изомера бис-аддукта (LVIII) 11-циано-1,6-метано[10]аннулена и 4-метил-1,2,4-триазолин-3,5-диона [71]

водит к поликристаллическому продукту (LVII). Из двух возможных механизмов этого процесса, предложенных для раствора — ретро-реакция Дильса — Альдера или инверсия относительно N—N-мостика в первичном аддукте более вероятным считается второй. Барьер ретро-реакции Дильса — Альдера модельного аддукта циклопентадиена с малеиновым ангидридом составляет 37,5 ккал/моль [72]. Поскольку имеющаяся в молекуле (LVI) связь C—N лишь ненамного менее прочна, чем связь C—C в модельном аддукте, для (LVI) этот барьер должен составлять не менее 30 ккал/моль. В свою очередь для случая двойной инверсии барьер должен быть равен только ~ 7 ккал/моль (для инверсии (LVI) \rightarrow (LVII)) или ~ 9 ккал/моль для инверсии (LVII) \rightarrow (LVI)) [71]. Экспериментально найденное значение составляет $\sim 11,9$ ккал/моль [71, 73], что подтверждает, таким образом, механизм двойной N-инверсии для рассматриваемого процесса.

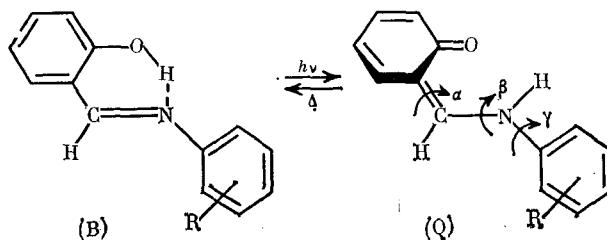
Сравнение геометрических параметров изомеров (LVI) и (LVII) также подтверждает, что наблюдаемая перегруппировка протекает по механизму инверсии N—N-мостика. Менее стабильный экзо-изомер по своей геометрии ближе к уплощенному переходному состоянию рассматриваемой реакции изомеризации. И в самом деле, двугранный угол между плоскими фрагментами, пересекающимися по связи N—N в (LVI) ($152,1^\circ$) больше, чем в (LVII) ($137,0^\circ$). Укорочение связи гидразинового атома N с атомом C карбонильной группы в экзо-изомере (LVI) также подтверждает предположение о том, что плоское переходное состояние стабилизируется за счет сопряжения диазо-группы с карбонильной группой, понижающего барьер инверсии [71].

7. Хромотропные реакции

Еще одним обширным классом органических реакций, протекание которых принципиально отличается при их проведении в жидкой и кристаллической фазах, являются хромотропные превращения, в которых

перегруппировка сопровождается изменением окраски реагирующих соединений. При этом наиболее подробно изученными органическими фотохромными соединениями являются арилимины замещенных салицилового альдегида (схема 13) [74, 75].

Схема 13



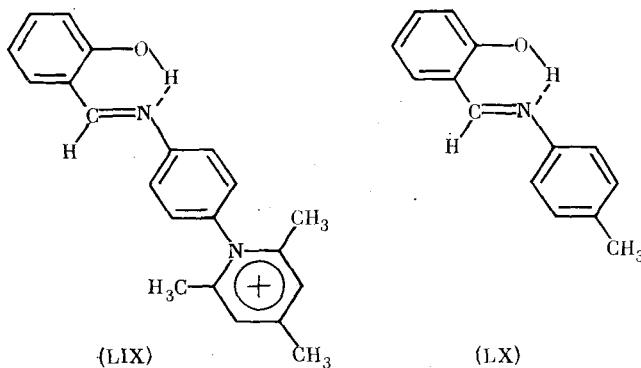
В растворах почти все они фотохромны, что обусловлено их способностью при облучении ($\lambda \approx 340$ — 360 нм) претерпевать перегруппировку с фотопереносом протона по водородной связи от атома О гидроксильной группы к иминному атому N с переходом плоской бензоидной структуры (B) в хиноидную NH-форму (Q). Вследствие облегчения внутреннего вращения фрагментов в образовавшейся молекуле (Q) (с изменением углов α и β и разрывом водородной связи NH...O), она имеет уже неплоское строение и характеризуется появлением так называемых «фотохромных» полос поглощения, обусловленных наличием разных углов поворота альдегидного ядра в различных молекулах ($\lambda = 480$ нм, $\alpha \approx 50$ — 55° ; $\lambda = 540$ нм, $\alpha \approx 65$ — 70°) [75—78].

Чрезвычайно малые времена жизни подобных структур (Q) в конденсированных фазах ($\tau_{1/2} \sim 10^{-6}$ с) существенно затрудняют их исследование в растворах. Однако в полимерных матрицах, замороженных растворах и в кристаллической фазе время их жизни существенно повышается, чем и объясняются особые преимущества твердофазных методов исследования хромотропных реакций по сравнению с жидкокристаллическими.

Кристаллические салицилальвариимины (фотохромные в растворе) принято подразделять на два класса, которые отличаются друг от друга по характеру физических воздействий, вызывающих изменение их окраски [75]: 1) фотохромные нефлюоресцирующие кристаллы, которые окрашиваются так же, как и растворы, с появлением в спектре поглощения полос при 485 и 540 нм, и не изменяют цвет при изменении температуры; 2) термохромные кристаллы, которые при облучении не проявляют фотохромных свойств, а флюоресцируют с большим стоксовым сдвигом при 77 К и способны окрашиваться только при повышении температуры, при этом в их спектре появляется несколько более коротковолновая широкая полоса поглощения при 400—470 нм.

Различное поведение рассматриваемых соединений в растворе и в кристалле дает основание считать, что их фото- и термохромные свойства в кристаллическом состоянии в значительной степени должны быть обусловлены влиянием упаковки [75, 79, 80]. Это подтверждается образованием полиморфных фото- и термохромных модификаций салицилальвариамина [81] и салицилаль-*m*-хлорамина [82] (в зависимости от скорости охлаждения раствора при кристаллизации), а также фото- и термохромных твердых растворов соединений этого класса, свойства которых определяются исключительно кристаллической решеткой «хозяина» [83].

Для выяснения влияния межмолекулярных взаимодействий на природу явления хромотропии в [75] была сопоставлена кристаллическая структура фотохромного (LIX) и термохромного (LX) салицилальварииминов.



В молекуле (LIX) $\alpha=4^\circ$, $\gamma=51^\circ$, угол поворота триметилпиридиниевого кольца относительно анилинового составляет $87,2^\circ$. Молекулы (LX) в кристалле плоские и упакованы в стопки вдоль оси c ; межплоскостное расстояние $\sim 3,4$ Å. Эти данные хорошо согласуются с результатами других структурных работ по соединениям этого класса [79, 80, 84—87] и свидетельствуют о том, что плотная стопочная упаковка плоских молекул характерна для термохромных кристаллов, а ее отсутствие и неплоское строение молекул — для фотохромных [75]. Квантовохимический расчет по методу CNDO/2 для плоской и неплоской ($\gamma=60^\circ$) молекул показал, что неплоское строение всего на $\sim 2,5$ ккал/моль предпочтительнее плоского [75], и конформация молекул (LIX) в кристалле вполне может определяться эффектами упаковки.

Вытекающее из указанного расчета увеличение электронной плотности на атоме N в случае плоской структуры приводит к усилению водородной связи N...H—O, понижению энергии активации переноса протона с атома O на атом N уже в основном состоянии и образованию хиноидной формы при повышении температуры. Образованию неплоских (по углам α и β) хиноидных форм термохромных соединений может препятствовать плотная стопочная упаковка плоских молекул. Действительно, расчет межмолекулярного взаимодействия в кристалле (LXX) методом атом-атом потенциалов дает для энергии взаимодействия молекул в стопках значение 10,0 ккал/моль, тогда как между стопками она не превышает 2,5 ккал/моль [75].

Неплоские фотохромные молекулы в кристаллах не образуют плотных стопок, поскольку энергия межмолекулярного взаимодействия в них не превышает 1–3 ккал/моль. Неплоское строение молекулы вследствие понижения электронной плотности на атоме N приводит к повышению энергии активации переноса протона в основном состоянии и к отсутствию термохромии. Однако при фотовозбуждении в S_1 -состояние происходит адиабатический перенос протона [75]. В отличие от термохромных кристаллов, у фотохромных структур ввиду отсутствия у них стопочного строения вслед за переносом протона осуществляется неадиабатический процесс акопланаризации (по углам α и β), приводящий уже не к флуоресценции, а к образованию окрашенных форм с длинноволновым поглощением при ~ 480 и 540 нм. Появление у термохромных кристаллов при повышении температуры также и длинноволновой полосы поглощения при ~ 470 нм может быть связано с образованием некоторого количества неплоских хиноидных форм, например, на поверхности кристалла вследствие увеличения тепловых колебаний атомов.

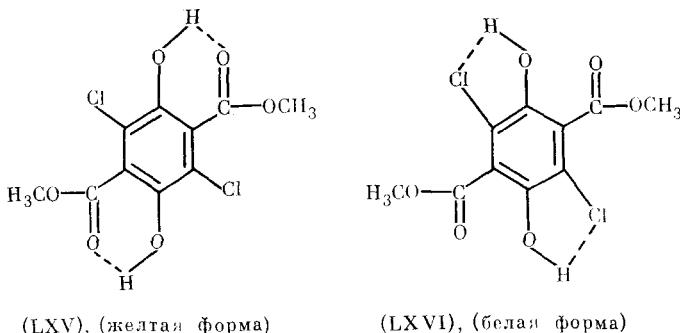
Согласно [75], разница в энергии плоских и неплоских форм свободных молекул салицилальдиминов незначительна и близка к энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле. Если выигрыш в энергии кристаллической решетки больше выигрыша в энергии свободной молекулы в той или иной из возможных конформаций, в кристалле реализуется структура с конформацией, обеспечивающей минимум энергии

кристаллической решетки. Таким образом, изменения соотношение между свободной энергией молекулы и энергией кристаллической решетки (путем введения различных заместителей), можно регулировать строение и свойства кристаллов.

В [88] в результате структурного исследования фотохромных α_1 - и α_2 -форм N-салицилиденпентафторанилина (LXI) и (LXII), α -формы N-салицилиден-4-броманилина (LXIII) и термохромной β -формы N-салицилиден-4-хлоранилина (LXIV) (молекулы (LXI)–(LXIII) неплоские, а (LXIV) — плоские и упакованы в стопки) предложен механизм обоих типов хромотропных переходов на основе представления об образовании межмолекулярных комплексов с переносом заряда (ММКПЗ). Термохромные кристаллы рассматриваются здесь как равновесная смесь таутомеров, образующих соответствующие ММКПЗ (скорость достижения равновесия зависит от температуры). Что касается фотохромных кристаллов, то их УФ-облучение вызывает таутомеризацию с образованием ММКПЗ (кристаллы (LXI) и (LXII) уже построены по типу ММКПЗ).

К работам по внутримолекулярным перегруппировкам в кристалле можно отнести и исследования твердофазных процессов, близких к фазовым переходам, в особенности к так называемому конформационному полиморфизму, при котором изменение конформации молекул в кристалле сопровождается одновременным изменением структурных и/или электронных характеристик системы (внутри- и межмолекулярных водородных связей, цвета кристалла и т. п.).

К примерам такого рода относится переход желтой формы (LXV) диметил-3,6-дихлор-2,5-диокситерефталата в бесцветную, или, как ее называют авторы [89], белую форму (LXVI), происходящий при нагревании (LXV) до 140°, что существенно ниже точки плавления (LXVI). Различие между желтой и белой формами, установленное методом рентгеноструктурного анализа [89], заключается в различном расположении внутримолекулярных водородных связей, а также в неодинаковой ориентации карбметоксильных групп относительно плоскости бензольного кольца — в желтой форме эти группы находятся в его плоскости, а в белой почти перпендикулярны к ней.



Различие характера внутримолекулярных водородных связей позволяет классифицировать молекулы упомянутых форм как изомеры. Хотя обе эти формы кристаллизуются в одной пространственной группе $P\bar{1}$, в желтой форме $Z=1$ (занята одна система центров), а в белой $Z=2$ (заняты две системы центров), благодаря чему объем элементарной ячейки возрастает в 2 раза. Упаковка в кристаллах желтой формы представляет собой стопки трансляционно связанных молекул; перестройку упаковки, происходящую при переходе к белой форме, можно описать как поворот каждой второй молекулы в стопке на 180° вокруг оси, соединяющей атомы Cl.

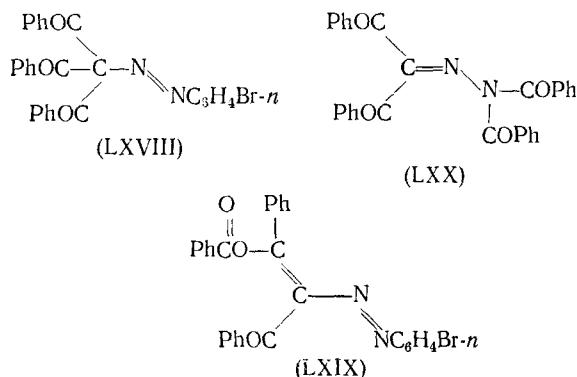
Скорость превращения одной формы в другую в данном случае существенно зависит от температуры. Так, если при комнатной температуре обе формы могут сосуществовать неопределенно долгое время, то при 140° переход происходит за несколько минут. Начало перехода м-

жет происходить в широком температурном интервале. Зародившись в любой точке кристалла, новая фаза распространяется в направлении [110]. При наблюдении в оптический микроскоп этот процесс кажется переходом типа монокристалл — монокристалл, однако рентгенографические данные указывают, что полученный образец поликристалличен, хотя и может состоять из близких по ориентации мелких монокристаллов.

Для более полного изучения характера процессов, происходящих при рассматриваемом переходе, был использован недавно предложенный метод рамановской фононной спектроскопии реакций в твердом теле [60–62]. Спектры комбинационного рассеяния подтвердили наличие разных систем водородных связей в (LXV) и (LXVI) [62]. Обнаружено, что только в начальных стадиях, при малом содержании белой формы, процесс протекает как гомогенный, затем он принимает гетерогенный характер. Изучение температурной зависимости фононного спектра не привело к обнаружению в нем мягкой моды, которая могла бы указывать на существование колебаний решетки, благоприятствующих протеканию процесса по топохимическому механизму. Поэтому был сделан вывод [62] о дислокационном характере происходящей термической перестройки, механизм которой на молекулярном уровне пока, правда, остается неясным.

Другими примерами твердофазных конформационных превращений является переход 2-(4-метоксифенил)-1,4-бензохинона (LXVII) из желтой в красную форму (при котором происходит взаимный поворот колец на 110° и общая переориентация молекулы с появлением межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия [90]), термохромные полиморфные переходы нафтазарина [91—93] и эфиров диаминотерефталевой кислоты [94].

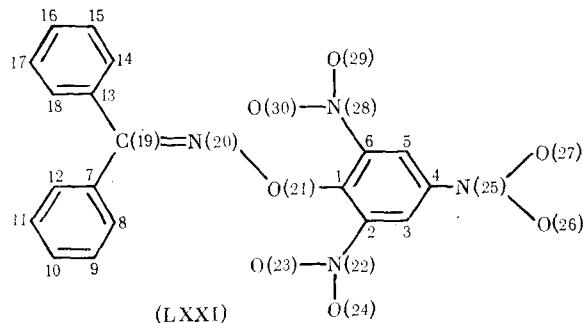
Более существенна перестройка структуры при термохромных переходах (наблюдаемых как в растворе, так и в кристалле) желтого азотрикетона (LXVIII) в красный (LXIX) и бесцветный (LXX) продукты [95]. Эти процессы состоят в конкурирующей миграции ацильной группы от атома С к атому О (переход $(LXVIII) \rightarrow (LXIX)$) и от атома С к атому N (переход $(LXVIII) \rightarrow (LXX)$).



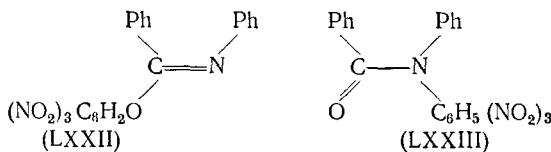
При этом соотношение продуктов изомеризации в кристалле и в растворе (диоксан) довольно близко (LXIX) : (LXX) соответственно составляют 0,85 и 1,05). Скорость реакции в кристалле в 100—400 раз меньше, чем в растворе, и уменьшается при повышении качества кристаллов (LXVIII). Если для кристаллизации использовать более летучий растворитель (CHCl_3), то при выдерживании полученного кристалла (LXVIII) наблюдается диффузия из него растворителя, и скорость термохромной перегруппировки увеличивается (хотя меняется и соотношение красного и белого продуктов) [96]. Анализ невалентных контактов в молекуле (LXVIII) не выявил структурной предпочтительности миграции какой-либо из ацильных групп к атому О или к атому N. Вместе с тем отсутствие в кристалле (LXVIII) межмолекулярных контактов

между соответствующими атомами N, O и C соседних молекул не позволяет приписать наблюдающейся твердофазной термохромии межмолекулярный механизм [96].

Значительная перестройка молекулы наблюдается также при твердофазном термохромном ($\leq 70^\circ\text{C}$) превращении бесцветного никрилоксина (LXXI)



и его производных через интермедиат (LXXII) в желтый амид (LXXIII) [96, 97].

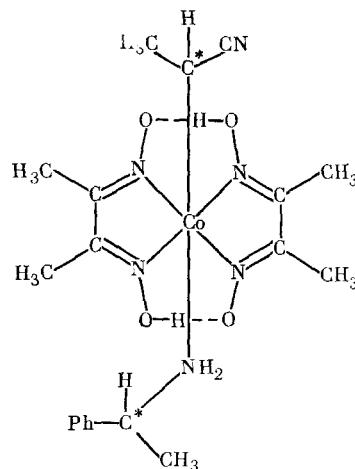


В молекуле (LXXI) отмечается стерическая напряженность в области связи O—Ph (C(1—6)), где атомы O(21), N(22) и N(28) отклоняются от плоскости бензольного кольца на $-0,095$, $0,144$ и $-0,134$ Å соответственно, тогда как *n*-атом N(25) находится точно в этой плоскости. Валентные углы C(6)C(1)O(21) и C(2)C(1)O(21) резко различаются ($129,0$ и $114,5^\circ$). Причиной отмеченных искажений геометрии служит внутримолекулярное стерическое взаимодействие атома N(20) и нитрогруппы при атоме N(28), с одной стороны, и атома O(21) и нитрогруппы при N(22), с другой (расстояния N(20)...N(28), N(20)...O(30), O(21)...N(22) и O(21)...O(23) равны $2,668$, $2,859$, $2,676$ и $2,766$ Å). Ароматическое кольцо C(7—12) в *син*-положении к пикрильной группе повернуто на больший угол в плоскости группы C₂C=N(—O) по сравнению с кольцом C(13—18) (соответственно $60,5$ и $18,6^\circ$). Расстояния между атомом O(21) и атомом C(19), к которому он мигрирует, составляет $2,213$ Å. Межмолекулярных расстояний, меньших 4 Å, между потенциально реакционноспособными атомами в кристалле (LXXI) не обнаружено [97].

8. Перегруппировки комплексов металлов

При структурном исследовании *R*- α -цианоэтил-(*S*- α -метилбензиламин)кобалоксима (LXXIV) обнаружено изменение параметров элементарной ячейки в процессе рентгеновской съемки, не сопровождающееся разрушением монокристалла [98]. Кристалл (LXXIV) ($a=8,665(2)$, $b=13,485(3)$; $c=9,584(3)$ Å, $\beta=96,95(3)^\circ$, $V=1111,6(5)$ Å³, пространственная группа $P2_1$) через 22 дня экспозиций переходит в кристалл (LXXV) ($a=8,637(2)$, $b=13,833(3)$, $c=9,539(2)$ Å, $\beta=99,07(3)^\circ$, $V=1125,5(4)$ Å³). Такое же изменение параметров элементарной ячейки с образованием кристалла (LXXV) при рентгеновском облучении установлено и для кристаллов второй энантиоморфной формы (LXXIV).

Несмотря на сохранение для обоих образовавшихся кристаллов (LXXV) нецентросимметричной пространственной группы $P2_1$, исходных соединений, оба исследованных процесса явно представляют собой рацемизацию энантиоморфных форм (LXXIV). Как показало рентгеноструктурное исследование [98], CH_3 -группы цианоэтильного лиганды после перехода с равной вероятностью занимают два положения, отве-



(LXXIV) и (LXXV)

чающие *R*- и *S*-конфигурациям. Предполагается [98], что этот процесс происходит путем разрыва связи Со—С и возникновения планарного цианоэтильного радикала, способного далее рекомбинировать с образованием исходных структур, с равновероятной атакой обеих его сторон в ходе реакции. Это предположение подтверждается прямым ЭПР-спектральным наблюдением процесса гомолитического расщепления связи Со—С алкиламинокобалоксимов при их облучении даже видимым светом ($\lambda > 420$ нм) [99, 100]. Энергия, высвобождающаяся при разрыве связей, может вызывать образование локальных зон расплава. Возникновение именно рацемической структуры при повторном замыкании связей объясняется, по-видимому, ее большей термодинамической стабильностью. Сохранение монокристалличности объясняется идентичностью кристаллоструктурных параметров обоих энантиомеров.

Для изучения зависимости скорости твердофазной рацемизации (LXXIV) от температуры были измерены параметры элементарной ячейки (LXXIV) при 133 К ($a = 8,791(2)$, $b = 13,516(2)$, $c = 9,161(2)$ Å, $\beta = 98,31(3)^\circ$), а также прослежено их изменение при повышении температуры до 293 К [101]. Различие параметров при 133 и 293 К имеет необычный характер и, с одной стороны, не указывает на переход (LXXIV) \rightarrow (LXXV), а, с другой, не может быть сведено к тепловому расширению кристаллов (LXXIV) (линейные коэффициенты теплового расширения составляют $-1,00 \cdot 10^{-4}$, $-0,10 \cdot 10^{-4}$ и $2,95 \cdot 10^{-4}$ K $^{-1}$ вдоль осей a , b и c соответственно). Для кристалла рацемата (LXXII) в тех же условиях коэффициенты линейного расширения имеют близкие значения ($-1,00 \cdot 10^{-4}$, $0,25 \cdot 10^{-4}$, $2,50 \cdot 10^{-4}$ K $^{-1}$), откуда следует, что тепловое расширение (LXXIV) (и, вероятно, (LXXII) имеет обратимый характер.

Сравнение кристаллической структуры (LXXIV) при 173 и 293 К показало, что охлаждение приводит к сжатию кристалла (LXXIV) за счет уплотнения структуры в области атома Н(17) (см. рис. 3). Наиболее существенно изменение расстояний Н(17)...Н(103) 3,05, Н(17)...Н(16) 2,79 и Н(182)...Н(103) 3,43 Å, которые уменьшаются до значений 2,47, 2,53 и 2,56 Å соответственно, отвечающих нормальным ван-дер-ваальсовым контактам. Это уплотнение и объясняет замедление рацемизации (LXXI) при низких температурах.

Для кристаллов диастереомерного (по отношению к (LXXIV)) комплекса *S*- α -цианоэтил(*S*- α -метилбензиламин)кобалоксима (LXXVI) также характерна рацемизация в процессе рентгеновского облучения и замедление ее при понижении температуры до 133 К [102]. Кристаллы (LXXIV) и (LXXVI) имеют две общие особенности: 1) молекулы в кристалле содержат связь, чувствительную к рентгеновскому излучению или электромагнитному излучению большей длины волн; 2) эта связь

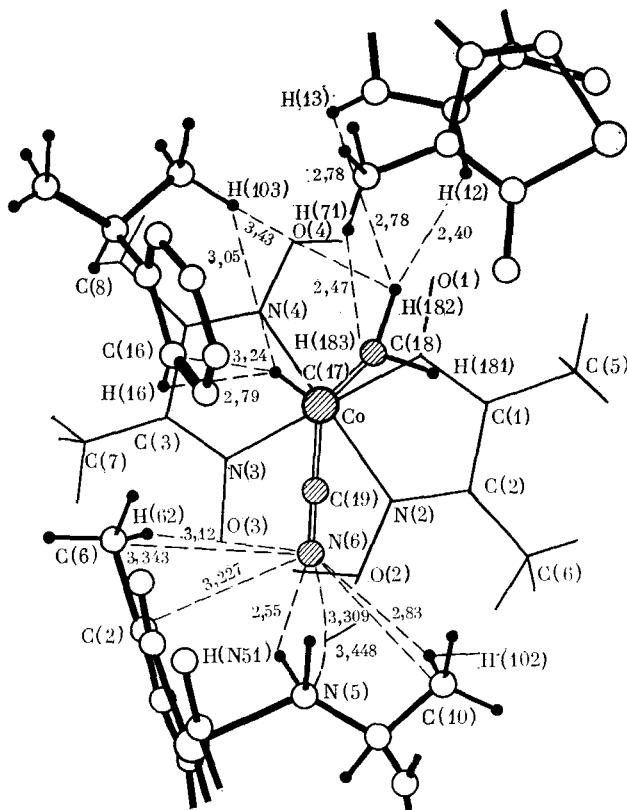


Рис. 3. Окружение атомов α -цианоэтильной группы (заштрихованы) в кристалле (LXXIV); атом C(17) проектируется на атом Co [98]

находится в области рыхлой упаковки (увеличенные межмолекулярные расстояния). Однако в случае кристаллов $R\text{-}\alpha\text{-}($ метоксикарбонил)этил- $(R\text{-}\alpha\text{-мethylbenzylamin})$ бис(диметилглиоксамато)кобальта(III) рацемизация уже не наблюдается, что связано в данном случае с невыполнением второго из указанных условий [103]. Тем не менее, по мнению авторов [101, 103], число кристаллов комплексных соединений, удовлетворяющих обоим условиям, должно быть значительным, и в них могут наблюдаться разнообразные твердофазные реакции.

k рацемизации [105]		
Параметр	(LXX:I)	(LXXVIII)
$v(A), \text{ \AA}^3$	7,97	8,89
$v(B), \text{ \AA}^3$	10,37	11,34
$v(A'), \text{ \AA}^3$	10,52	10,52
$v(A+B), \text{ \AA}^3$	27,95	25,58
$v(2A'), \text{ \AA}^3$	26,41	26,49
$k, \text{ с}^{-1}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$2,83 \cdot 10^{-6}$

В табл. 3 сопоставлены объемы реакционных полостей цианоэтильных групп в энантиоморфных кристаллах (LXXVII) и (LXXVIII), а также со-

Объемы полостей τ , занимаемых цианоэтильными группами до (A и B) и после (A') рацемизации соединений (LXXVII) и (LXXVIII), а также константы скорости k рацемизации [105]

Параметр	(LXX:I)	(LXXVIII)
$v(A)$, \AA^3	7,97	8,89
$v(B)$, \AA^3	10,37	11,34
$v(A')$, \AA^3	10,52	10,52
$v(A+B)$, \AA^3	27,95	25,58
$v(2A')$, \AA^3	26,41	26,49
k , с^{-1}	$4,65 \cdot 10^{-6}$	$2,83 \cdot 10^{-6}$

ответствующих рацематов, с константами скоростей рацемизации в кристалле. Цианоэтильная группа молекулы (B), претерпевающая инверсию при рацемизации, занимает больший объем, чем цианоэтильная группа молекулы (A). Видно, что чем больше объем таких полостей, тем выше скорость реакции. Замедление рацемизации кристалла (LXXIV) при 173 К также можно связать с уменьшением объема полости цианоэтильной группы от 14,53 Å³ (273 К) до 12,95 Å³ (173 К) [105]. В кристалле [(R)-1-цианоэтил](4-метилпиридин)кобалоксисма, для которого также наблюдается рацемизация при облучении, занимаемые реакционноспособными группами полости имеют больший объем, чем полости, включающие неактивные группы [105].

Еще один пример рацемизации в кристалле был описан для твердофазного перехода при рентгеновском облучении [(R)-1-метоксикарбонилэтил](пирдин)кобалоксисма (LXXIX), содержащего метоксикарбонилэтильные группы CH(CH₃)CO₂CH вместо цианоэтильных [106]. Скорость рацемизации (LXXIX) (пространственная группа P2₁) в данном случае настолько велика, что рентгеноструктурно удалось исследовать только рацематы (LXXX) (пространственная группа P2₁/n) [105].

9. Спиновая изомерия

Многие химически и биологически важные процессы с участием комплексов Fe²⁺ и Fe³⁺ сопровождаются изменением спинового состояния атома металла. Такие изменения резко меняют прочность связи донорный лиганд — ион металла и, следовательно, химические свойства комплекса; однако соединения, проявляющие свойства «спинового равновесия», т. е. способные существовать в виде равновесной смеси спиновых изомеров, исследованы пока мало [107—112].

Кристаллографический подход к описанию спиновых переходов как в кристалле, так и в растворе включает измерение при комнатной температуре геометрических параметров комплексов с близкой структурой, но с разным спиновым состоянием. Так, например, при исследовании при комнатной температуре низкоспиновых комплексов [Fe(sal)₂ trien]Cl₂·2H₂O и [Fe(sal)₂ trien]NO₃·H₂O и высокоспиновых комплексов [Fe(acac)₂Cl₂ trien]PF₆ и [Fe(acac)₂trien]PF₆ (sal — салицилальдегид, trien — триэтилентетрамин, acac — ацетилацетон) было обнаружено различие в 0,12 Å средней длины связи металла — лиганд [113].

Более полное структурное описание спиновых изомеров дает рентгеноструктурное исследование одного и того же объекта при высоких и низких температурах. Так, при изучении Fe(2,2'-bipy)₂·(NCS)₂ (β-модификация) при температурах выше и ниже температуры спинового перехода было установлено изменение длины связи Fe—N от 2,02 Å в состоянии ¹A₁ до 2,14 Å в состоянии ⁵T₂ [114]. Для комплекса Fe(II) с гексадентатным [4-(6-R)-2,2'-бипиридин]-3-аза-3-бутениламиновым лигандом [115] найдено ожидаемое увеличение (на ~0,12 Å) среднего значения шести расстояний Fe—N при переходе от высокоспинового состояния при 300 К к смеси высоко- и низкоспиновых состояний при 205 К. Структура *трис*-дитиокарбамата Fe(III) определена при 79 К, когда комплекс находится преимущественно в низкоспиновом состоянии, и при комнатной температуре, когда имеется приблизительно равное содержание атомов железа в высоко- и низкоспиновом состояниях [116].

Во всех случаях, если исследования проводятся при температурах, при которых в значительных количествах присутствуют два или более изомеров, удается наблюдать только «усредненную» структуру, т. е. спиновые изомеры кристаллографически не различаются. Поэтому наибольший интерес вызывают кристаллографические исследования, выполненные при нескольких температурах, когда разупорядоченность, вызываемую присутствием спиновых изомеров, удается экспериментально различить. Остановимся на выполненных при пяти температурах (115, 148, 171, 199 и 227 К) рентгеноструктурном исследовании метанольного сольваты дихлорида *трис*-(2-пиколиламин)железа(II) (LXXXI) [117]. Высо-

ко- и низкоспиновые изомеры этого соединения хорошо разрешаются при четырех температурах в интервале 148—227 К. Степень различия спиновых изомеров видна из сравнения структурных параметров (LXXXI) при 148 и 171 К (когда в заметных количествах присутствуют оба спиновых изомера) с параметрами, полученными при наиболее высокой и наиболее низкой из выбранных температур съемки. Среднее расстояние между низкоспиновым атомом железа и атомом азота при 148 и 171 К составляет 2,01(1) и 2,02(2) Å соответственно, тогда как при 115 К, когда вещество на 98% представляет собой низкоспиновый изомер, это расстояние составляет 2,016(3) Å. В свою очередь, среднее расстояние между высокоспиновым атомом железа и атомом азота при 148 и 171 К составляет 2,18(1) и 2,19(1) Å, а при 227 К, когда (LXXXI) на 84% представляет высокоспиновый комплекс — 2,198(6) Å.

Другим критерием, позволяющим различить спиновые изомеры, служит наличие корреляций между тепловыми параметрами соответствующих атомов лигантов в низко- и высокоспиновых формах. Уточнение структуры (LXXXI) (при 148 и 171 К) [117] проведено в предположении независимости изотропных тепловых параметров всех атомов. Примечательно соответствие этих параметров физически разумным значениям даже в тех случаях, когда расстояния между атомами низко- и высокоспиновых изомеров малы. В кристалле (LXXXI) имеется двумерная система водородных связей Cl...H—N и Cl...H—O. Хотя отмечается, что природа водородных связей в спин-изомерных соединениях может заметно влиять на спиновое равновесие, подробного анализа изменения системы водородных связей в кристалле (LXXXI) при разных температурах в [117] не проводилось.

Оценки констант равновесия спиновых переходов, полученные для (LXXXI) рентгеноструктурным методом [117] и путем исследования эффекта Мессбауэра [118, 119], показывают, что спиновые переходы в (LXXXI) имеют существенно некооперативный характер; значения ΔH и ΔS составляют при этом 2,35(8) ккал/моль и 15,3(8) э. е. соответственно, что можно сравнить, например, с 4 ккал/моль и 10 э. е. для спинового перехода в комплексе *трис*-(4-(6-*R*-2,2-бипиридин)-3-азабутенил-амин)железа(II) в твердой фазе и в растворе [115]. Такое изменение энталпии, по-видимому, связано с близостью температуры спинового перехода в этих комплексах к комнатной. Вообще изменение энталпии при спиновом переходе в кристалле очень чувствительно к «специфическим» межмолекулярным взаимодействиям. С другой стороны, можно ожидать, что изменение энтропии не будет сильно зависеть от наблюдаемого при спиновом переходе изменения кристаллической решетки [117].

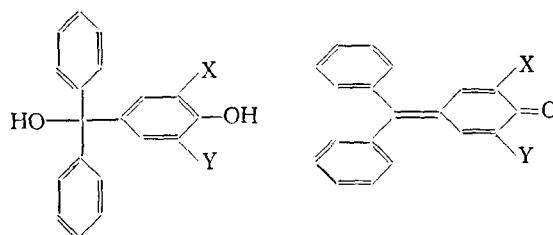
III. РЕАКЦИИ С ЭЛИМИНИРОВАНИЕМ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ

Химические реакции в органических кристаллах, сопровождающиеся выделением низкомолекулярных продуктов (в частности, газообразных), хорошо известны. К ним относятся десольватация кристаллических сольватов (см., например, [120, 121]), контролируемое разложение взрывчатых веществ [122], твердых азасоединений [123], декарбоксилирование диацилпероксидов [124, 125], а также декарбоксилирование *n*-аминосалициловой [126—129] и бензойной кислот [130].

1. Дегидратация *n*-окситриарилметанолов

Хорошо известна твердофазная термическая дегидратация в фуксоны (LXXXIII) некоторых *n*-окситриарилметанолов (LXXXII) [131, 132], молекулы которых имеют функциональные группы, обеспечивающие в кристалле систему водородных связей между фенольной OH-группой (донор протона) и OH-группой при *sp*³-атоме углерода (акцептор протона) соседней молекулы. Наличие таких водородных связей, объединяющих молекулы в бесконечные цепи, доказано рентгеноструктурным исследованием (LXXXIIa), а также исследованием изоструктурных кри-

сталлов (LXXXIIб) и (LXXXIIв) [132, 133].



- (LXXXII): a) X, Y=H; (LXXXIII): a) X, Y=H;
 б) X, Y=Br; в) X, Y=CH₃; б) X, Y=Br; в) X, Y=CH₃
 г) X=CH₃, Y=H;
 д) X=CH₃, Y=Br;

Исследована термическая твердофазная дегидратация (LXXXII) в кристаллах двух разных габитусов ((LXXXIIв') и (LXXXIIв''), рис. 4) [133]. Реакция в кристаллах (LXXXIIв) протекает так же, как и в кристаллах соединений совершенно иного типа, а именно в некоторых оксинах пикриловых эфиров [134, 135]. Реакция начинается с развития у противоположных торцевых граней кристалла (001) и (001) хорошо различимых непрозрачных треугольных областей желтого цвета, представляющих собой твердый раствор продукта реакции в исходном кристалле. Прореагировавшие области растрескиваются и затем отделяются от образца. Направление [001], в котором преимущественно распространяется реакция, отвечает ориентации цепей водородных связей в кристалле (LXXXIIв').

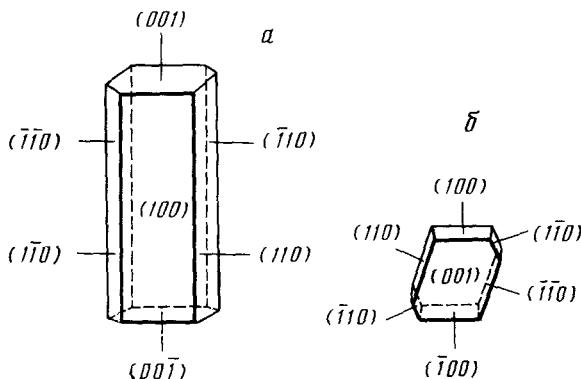


Рис. 4. Два габитуса (a) и (b) кристаллов (LXXXII) [133]

Термическая дегидратация кристаллов (LXXXIIв'') протекает совершенно по-иному и начинается сразу во всем объеме кристалла. Характерно, что кристалл желтеет и мутнеет уже при очень низкой степени конверсии. Несмотря на изоструктурность, термическая дегидратация (LXXXIIб) протекает приблизительно на порядок быстрее, чем (LXXXIIв) [133], что можно было бы связать с резким (в 10⁴ раз) увеличением кислотности при замещении CH₃-групп 2,6-диметилфенола на атомы Br [136]. Однако изучение скорости выделения паров воды при нагревании кристаллов показало, что монометильное производное (LXXXIIг) дегидрируется значительно быстрее, чем монобромпроизводное (LXXXIIд) [137]. К сожалению, структурные данные о (LXXXIIг) и (LXXXIIд) отсутствуют.

Изучение фотохимической дегидратации (LXXXII) (УФ-облучение) показало, что как в моно-, так и в поликристаллах эта реакция (види-

мым проявлением которой служит пожелтение и помутнение образцов) наблюдается только в тонких поверхностных слоях [133, 136].

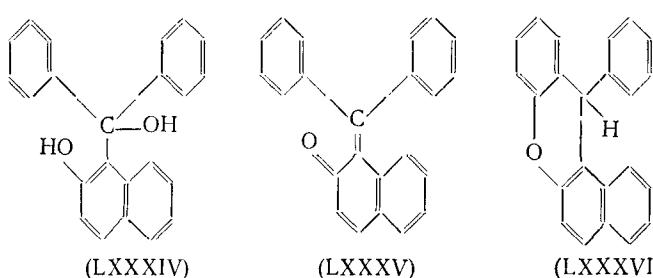
Отметим, что подвергнутый предварительному УФ-облучению кристалл (LXXXII_b) термически дегидратируется значительно быстрее [133]. Причиной этого, по-видимому, является фотолитическое образование в кристалле карбинола (LXXXII) зародышей фазы фуксона (LXXXIII). Остается невыясненным, как происходит распространение фазы фуксона в кристалле карбинола: химическим путем, т. е. с переносом фенольного протона по дефектам решетки, или каким-то иным образом.

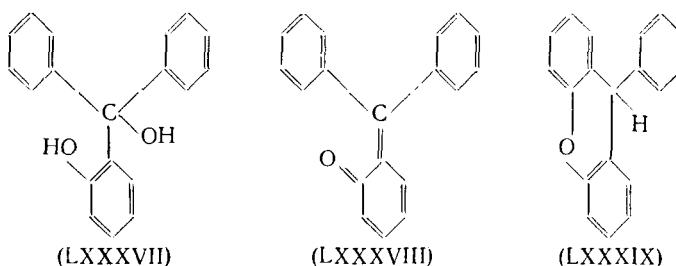
Как уже говорилось, термические твердофазные реакции в органических кристаллах принято описывать в терминах двух предельных механизмов «гетерогенного» и «гомогенного», использованных Вегнером и сотр. при рассмотрении твердофазной полимеризации диацетиленов [139]. Гетерогенная реакция характеризуется начальной стадией зародышеобразования и последующим перемещением фронта реакции по кристаллу. Стадией, определяющей протекание реакции по одному из двух механизмов, является именно зародышеобразование. Для стадии зародышеобразования термической дегидратации карбинолов (LXXXII) характерны как гомогенный, так и гетерогенный механизмы, т. е. этот процесс представляет первый пример твердофазной реакции, стадия зародышеобразования которой находится под своего рода двойным контролем [133].

Молекулы типа (LXXXIII) могут приобретать хиральность вследствие внутреннего вращения их группировок вокруг ординарных связей. В жидкой фазе быстрое взаимное превращение энантиомеров должно приводить к уничтожению хиральности. Однако в твердой фазе, где конформация молекул заморожена, возможна их кристаллизация в энантиоморфных пространственных группах, как это наблюдается для бинафтила (см., например, [140–141]).

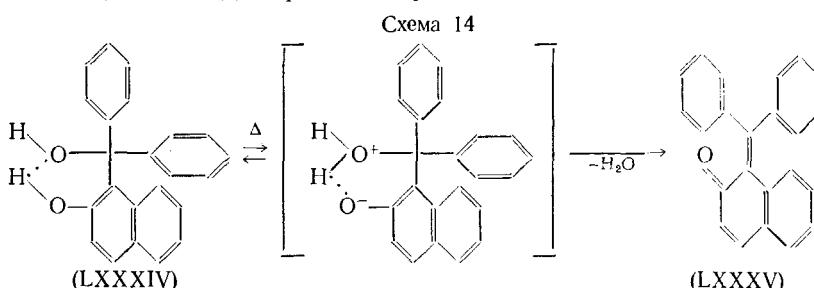
Для (LXXXIII_b) обнаружено три полиморфных модификации (α , β и γ), из которых одна β -(LXXXIII_b) кристаллизуется в энантиоморфной пространственной группе $P2_12_12_1$ [142, 143]. Рентгеноструктурное исследование выявило три типа деформаций молекулы (LXXXIII_b) в кристаллах относительно плоской формы: искажение хинонового цикла, нарушение планарности эндоциклической двойной связи и поворот ароматических колец относительно этой связи. Кристаллы α -(LXXXIII_b) и β -(LXXXIII_b) построены из слоев близкого строения, но симметрически связанных между собой по-разному: осьми 2_1 в β -(LXXXIII_b) и плоскостями скользящего отражения и центрами симметрии в α -(LXXXIII_b). В [142] указана возможность термического твердофазного перехода $\alpha \rightarrow \beta$ (рентгенограммы порошка, снятые при 383 К) и проанализированы необходимые для такого перехода изменения геометрии и упаковки молекул (LXXXIII_b).

В отличие от (LXXXVII) твердофазная термическая дегидратация (LXXXIV) и (LXXXVII) может протекать как внутри- (с образованием фуксонов (LXXXV) и (LXXXVIII)), так и межмолекулярно (с образованием ксантенов (LXXXVI) и (LXXXIX)) [144, 145].





Более поздние исследования [146] термической дегидратации (LXXXIV) и (LXXXVII) с применением ИК- и ЯМР-спектроскопии подтвердили только наличие переходов (LXXXIV) \rightarrow (LXXXV) и (LXXXVII) \rightarrow (LXXXIX). Рентгеноструктурное исследование [146] доказало существование внутримолекулярных водородных связей в кристаллах (LXXXIV) и (LXXXVII); таким образом, термическая дегидратация в кристалле (LXXXIV), вероятно, протекает по схеме 14.



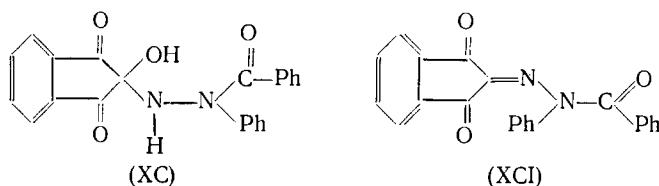
Аналогичный механизм внутримолекулярного переноса атома водорода использован при объяснении термо- и фотохромных переходов в кристаллах салицилиденанилинов (см., например, [147, 148]).

Однако приведенному выше описанию термической дегидратации кристаллов (LXXXIV) противоречит несоответствие геометрии молекул в кристаллах (LXXXIV) и (LXXXVI). В самом деле, двугранный угол относительно связи $C(sp^3)-C$ (нафт.) в (LXXXIV) (а также соответствующий угол в (LXXXVII)) близок к 80° , тогда как идентичным для перегруппировки по схеме 14 было бы значение этого угла, близкое к 0° (или к 180°). В молекуле (LXXXV) двугранные углы относительно центральной двойной связи составляют $10,4$ и $13,5^\circ$ (два значения даны в связи с нарушением планарности двух центральных атомов C) [149]. Поэтому предполагается [146], что различие твердофазной реакционной способности (LXXXIV) и (LXXXVII) (процесс (LXXXIV) \rightarrow (LXXXVII)) идет значительно быстрее, чем (LXXXIV) \rightarrow (LXXXVI)) не следует объяснять только различием кристаллической структуры (LXXXIV) и (LXXXVII).

Близость кристаллических структур и систем водородных связей (LXXXIV) и (LXXXVII) затрудняет объяснение различия продуктов их твердофазной термической дегидратации. В [146] предполагается, что больший объем нафтилового ядра в молекуле (LXXXIV) по сравнению с объемом Ph-заместителя в (LXXXVII) приводит к некоторому уплощению тетраэдра при центральном sp^3 -гибридизированном атоме углерода, т. е. к его большему sp^3 -характеру. Возможно, что эта разница геометрии основного состояния молекул (LXXXIV) и (LXXXVII) и определяет различие их реакционной способности в процессах дегидратации в твердой фазе.

2. Дегидратация 2-окси-(β -бензоил- β -фенилгидразил)индан-1,3-диона

Твердофазная термическая дегидратация карбинолгидразина (ХС) протекает анизотропно [150]: появление продукта реакции (ХСI) (покрасение исходного кристалла (ХС) начинается у граней (101) и (101) и продолжается в направлении [001].



Через 17 дней ($t=65^\circ$) степень конверсии (XC) \rightarrow ($XC1$) составляет 10%. Возможная последовательность этапов твердофазных реакций такого типа (зародышеобразование, образование твердого раствора, зарождение новой фазы и отделение новой фазы) рассмотрена в [151].

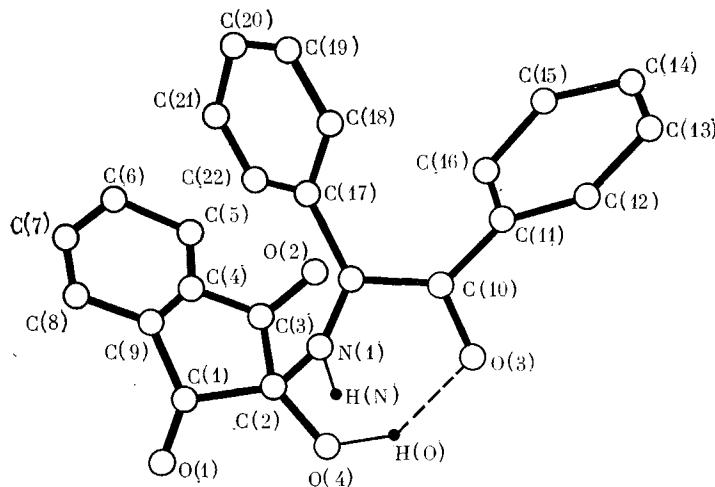


Рис. 5. Строение молекулы (ХС) [150]

Гидроксильная группа $O(4)-H$ молекулы (XC) в кристалле образует внутримолекулярную водородную связь с карбонильным атомом $O(3)$ (рис. 5). Водородные связи $N(1)-H \dots O(2)$ между молекулами (XC) , связанными осями 2_1 , объединяют их в цепи вдоль оси кристалла b . Атака протона с внешней стороны цепи (рис. 6) приводит к отрыву OH -группы молекулы (A) , что способствует и последующему отрыву атомом $H(N)$ группы OH соседней молекулы (B) . Однако атом $H(N)$ образует H -связь не с OH -, а с карбонильной группой $O(1)$ молекулы (B) ; расстояние $H(N) \dots O(2)$ составляет $3,01 \text{ \AA}$. Низкая скорость реакции $(XC) \rightarrow (XCl)$, по-видимому, обусловлена именно сложностью перестройки водородной связи, образуемой группой $N-H$. Такое предположение подтверждается инициированием реакции при панссиии на грани кристалла (XC) тонкого слоя гидрата n -толуолсульфоновой кислоты [151], причем эффект ускорения уменьшается по мере удаления фронта реакции от области контакта кристалла с кислотой. Как видно из рис. 5, конформация молекулы (XC) близка к необходимой для элиминирования молекулы H_2O . При реакции происходит значительное изменение геометрии молекулы (XC) , поскольку в ней торсионный угол $(H)OC(2)N(1)H(N)$ составляет 36° , а в молекуле индандиона фрагмент $\text{C}(2)=\text{N}(1)$ должен быть плоским.

3. Дегидратация *o*-ацетамидобензамида

o-Ацетамидобензамид кристаллизуется в двух полиморфных модификациях α -*(XCl)* и β -*(XCl)*, термическое твердофазное превращение которых приводит к ангидро-2-метилхиназол-4-ону *(XCIII)* [152]. Спектральные данные и дифференциальная сканирующая калориметрия ука-

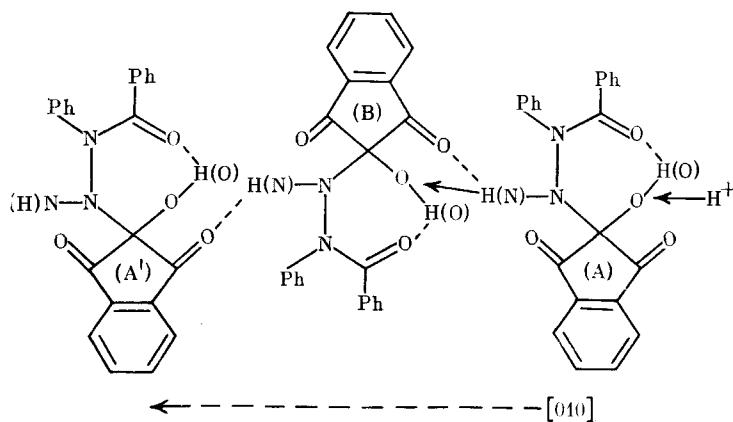
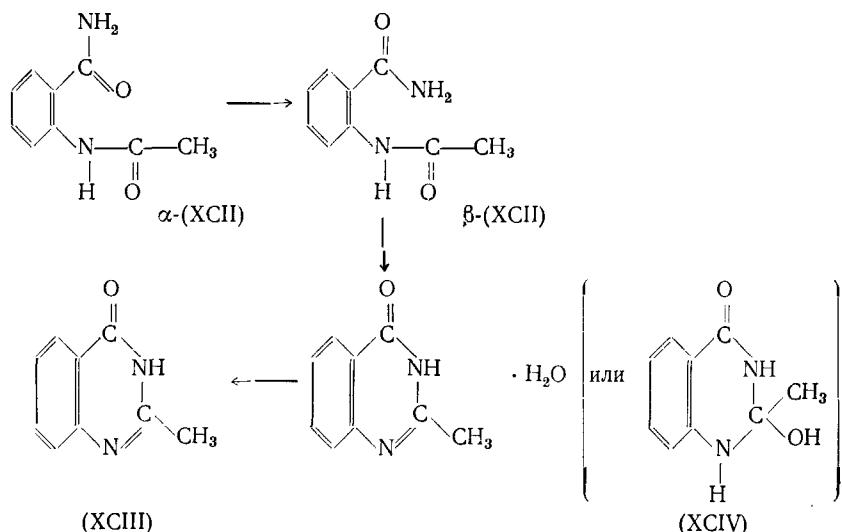


Рис. 6. Возможный механизм твердофазной дегидратации (ХС); пунктиром показано направление $[010]$ преимущественной дегидратации $[150]$

зывают на следующую последовательность стадий превращения $(\text{ХСII}) \rightarrow (\text{ХСIII})$:



Кристаллы α -(ХСII) и β -(ХСII) построены из центросимметричных димеров молекул (рис. 7), образованных за счет водородных связей с участием первичных амидогрупп, причем в структуре β -(ХСII) плоскость

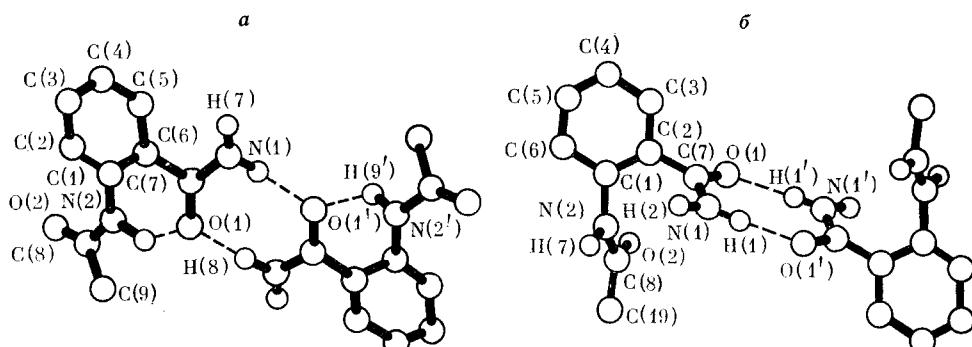


Рис. 7. Строение центросимметричных димеров в кристаллах α -(ХСII) (a) и β -(ХСII) (b) [152]

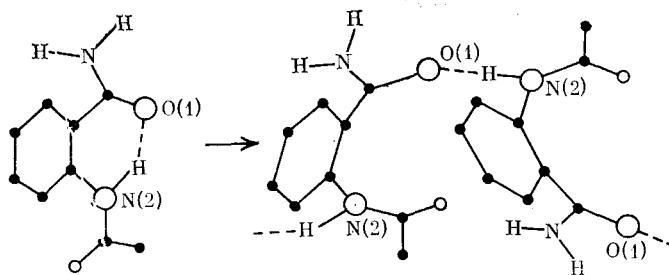


Рис. 8. Схема конформационного изменения при переходе α -(XCII) \rightarrow β -(XCII) [152]

амидного фрагмента наклонена к плоскости бензольного кольца на 52° , тогда как в α -(XCII) только на 8° . Заметное отличие этих углов от энергетически оптимального значения 25° [152] объясняется участием в водородных связях также и вторичных *ортого*-амидо-заместителей: вторичная амидогруппа в α -(XCII) вовлечена во внутримолекулярную водородную связь с первичной амидогруппой, а в β -(XCII) — в межмолекулярную связь между молекулами, связанными осью 2_1 . На рис. 8 показана схема конформационного перехода α -(XCII) \rightarrow β -(XCII), который необходим для реализации системы водородных связей, наблюдаемой в кристалле β -(XCII). На основании предварительных структурных данных для (XCII) и предполагаемого строения (XCIV) можно заключить, что основная роль в дестабилизации структуры β -(XCII), приводящей к твердофазной дегидратации и образованию (XCIII), принадлежит водородным связям, объединяющим молекулы β -(XCII) в димеры [151].

Рентгеноструктурное исследование (XCIII) позволило сделать предположения о механизме твердофазного гидролиза (XCIII) с образованием (XCII) [153]. Кристаллические структуры (XCII) и (XCIII) сходны, карбонильные группы молекул (XCIII), связанных осью 2_1 , образуют гидрофильные полости, параллельные грани (001). Предполагается, что твердофазный гидролиз (XLIV) происходит именно в гидрофильных полостях вдоль оси a .

4. Дегидратация гидратов формиата меди

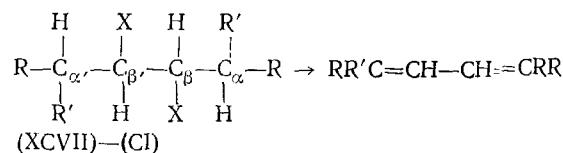
Известна способность к термической дегидратации кристаллов формиата меди ($2+$) [154—157]. Структурная трактовка этого процесса, имеющего топотактический характер и приводящего в качестве продуктов к хорошо ориентированным псевдоморфным безводным фазам [154, 155, 157], тормозилась отсутствием для них структурных данных, хотя кристаллическая структура исходных гидратов формиата меди ($2+$) известна [158—161].

Светло-голубые кристаллы тетрагидрата формиата меди ($2+$) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XCV) при высыпывании на воздухе теряют кристаллизационную воду и становятся непрозрачными, переходя в безводную фазу $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ [162]. Сравнение кристаллографических параметров (XCV) и (XCVI) указывает на сходство структур в плоскостях ab и на значительное их различие в направлении оси c , что предполагает топотактический характер дегидратации (XCV). Кристалл (XCV) построен из параллельных грани (001) слоев, в которых атомы Cu имеют плоскоквадратное окружение из четырех формиат-анионов, каждый из которых связывает два атома Cu. Между этими слоями располагаются молекулы H_2O , половина которых дополняет координацию атомов Cu до октаэдрической; остальные не координируют с атомами металла, а образуют H-связи с координирующими по Cu молекулами H_2O [162]. Кристалл (XCVI) также построен из слоев четырехкоординированных атомов Cu, аналогичных найденным в (XCV); пятое и шестое координационные места атомов Cu заняты атомами O формиатных групп. Оба типа кристаллизационных молекул H_2O в кристалле (XCV) имеют относительно боль-

шую свободу в отношении диффузии параллельно слоям. Удаление воды должно приводить к изменению координации атомов Си и сближению слоев. Некоторая перестройка структуры должна происходить и в самих указанных слоях.

5. Дегидробромирование производных *мезо*-дибромбутана

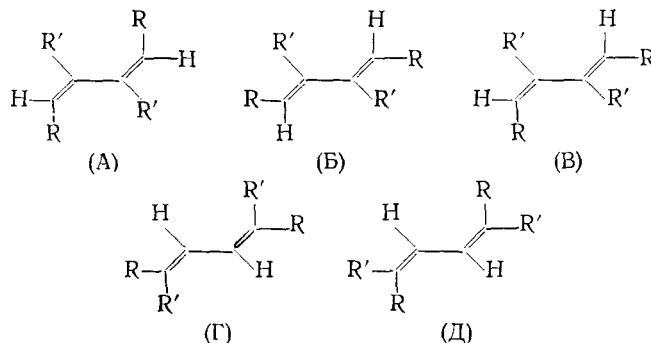
Кристаллические *мезо*-дибромбутаны претерпевают двойное дегидробромирование при действии газообразных аммиака или аминов, давая с количественным выходом соответствующие 1,3-бутадиены [163]:



Здесь (XCVII) *мезо*- β, β' -дибромадипонитрил; (XCVIII) (*R, S, R, S*)- α, α' -диметил- β, β' -дибромадипонитрил; (XCIXa), (XCIXb) (*R, R, S, S*)- α, α' -диметил- β, β' -дибромадипонитрил; (C) диметил (*R, S, R, S*)- α, α' -диметил- β, β' -дибромадипат; (CI) диметил (*R, R, S, S*)- α, α' -диметил- β, β' -дибромадипат.

Помимо ван-дер-ваальсовых, упаковку молекул в кристаллах (XCVII)–(CI) определяют донорно-акцепторные взаимодействия $\text{Br} \dots \text{N} \equiv \text{C}$ и $\text{C} \dots \text{N} \equiv \text{C}$ [164, 165]. Расстояния $\text{Br} \dots \text{N}$ в кристаллах (XCVII), (XCVIII) и (XCIXb) (3,20; 3,26; и 3,22 Å соответственно), существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов 3,45 Å [35, 36], можно рассматривать как отвечающие слабым взаимодействиям между льюисовой кислотой и льюисовым основанием [166]. Слабое взаимодействие типа $\text{C} \dots \text{N} \equiv \text{C}$ наблюдается только в кристалле (XCVII) (соответствующее расстояние $\text{C} \dots \text{N}$ равно 3,27 Å).

Твердофазное дегидробромирование (XCVII) дает смесь изомерных бутадиенов (A)–(B) в соотношении 2:3:5, дегидробромирование кристаллов (XCVIII), (XCIX), (C) и (CI) дает чистые продукты ((Б), (А), (Г) и (Д) соответственно) [164, 167].

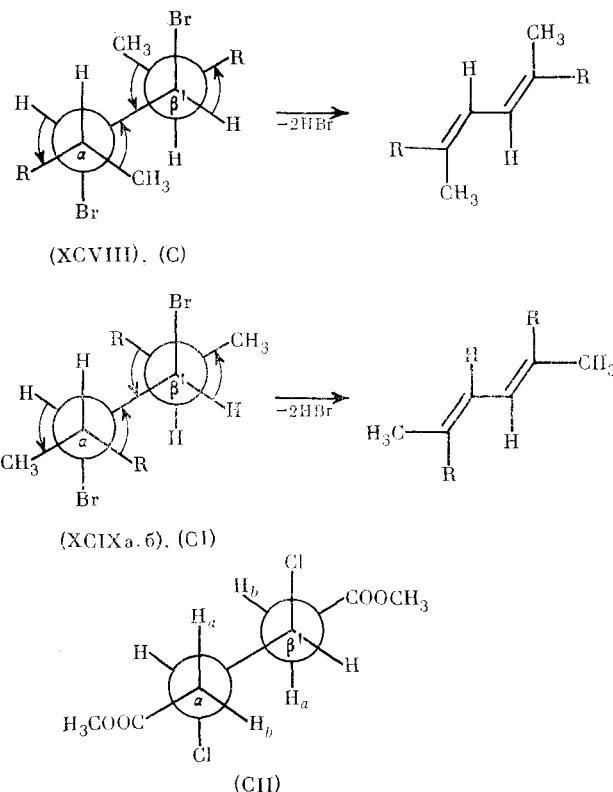


Реакция в кристалле (XCIXa) протекает быстрее, чем в случае другой полиморфной модификации (XCIXb) этого соединения.

В кристаллах α, α' -диметилпроизводных (XCVIII), (XCIXa), (XCIXb), (C) и (CI), в которых возможно элиминирование только одного атома Н от каждого атома C_{α} , все атомы H_{α} находятся в антиперипланарном положении к атому Br . В предположении механизма анти-элиминирования, требующего минимальной перестройки геометрии атомов углерода для перевода в состояние sp^2 -гибридизации, следует ожидать образования соответствующих *транс*, *транс*-бутадиенов из молекул *R, S, R, S*-конфигурации (XCVIII), (C), и *цик*-бутадиенов из молекул *R, R, S, S*-конфигурации (XCIXa, б), (CI) (схема 15). Это предположе-

ние подтверждается экспериментально [164, 167] и показывает, что проекция процессов *анти*-элиминирования и конфигурация продуктов в условиях гетерогенной реакции газ — кристалл контролируются конформацией исходных молекул.

Схема 15

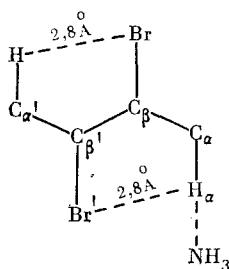


Более сложен механизм элиминирования в молекулах с двумя атомами H при каждом атоме C_α . В нитриле (XCVII) и эфире (CII) атом H_a антиперипланарен атому Br , тогда как атом H_b находится в гоши-ориентации. Поскольку механизм *анти*-элиминирования распространяется также на нитрил и эфиры, можно предположить, что из (XCVII) будет образовываться *цик,цик*-бутадиен, а из (CII) — *транс,транс*-бутадиен. Такой ход элиминирования согласуется с экспериментальными данными для (C) [164], но не подтверждается для (XCVII). Образование в последнем случае смеси изомеров бутадиена показывает, что до элиминирования произошло вращение вокруг связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ в части молекул (XCVII). Такое вращение, требующее, согласно конформационным расчетам, энергетических затрат в 5 ккал/моль [168], невозможно в матрице кристалла, однако на его поверхности и дислокациях, где происходит инициирование реакции, решетка может быть несколько «расшатана», и этот барьер может быть преодолен.

Рассмотрим, каким образом в рамках стерического контроля *анти*-элиминирования в кристалле реализуется процесс образования иона NH_4^+ с одной стороны молекулы и отделения иона галогена с другой (разделение заряда). Возможно, что, благодаря относительно короткому расстоянию между атомами H_a и Br ($\sim 2,8 \text{ \AA}$), ион NH_4^+ , образующийся со стороны атома C_α , индуцирует элиминирование атома Br^- , связанного с атомом C_β , в то время как несольватированный анион Br^- , образующийся при атоме C_β , выступает как сильное основание, способное элиминировать атом H , связанный с атомом C_α' (схема 16). Бли-

зость противоположно заряженных ионов приводит к их последующему быстрому взаимодействию.

Схема 16



Индукционный период, часто наблюдаемый в реакциях типа газ — кристалл [169], а также влияние дефектов на скорость этих твердофазных процессов [168, 169] показывают, что они начинаются с диффузии молекул газа к имеющимся центрам зародышебородования (например, к дислокациям, примесям), в которых реакции инициируются и затем распространяются в объеме кристалла.

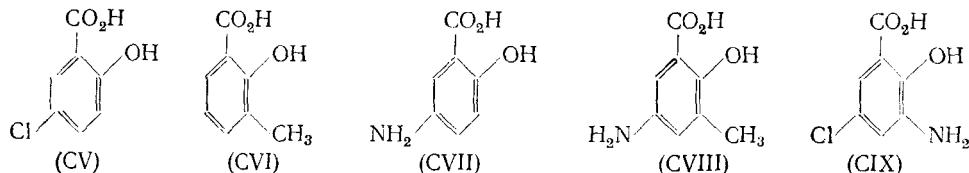
Различие упаковки должно приводить к различию скоростей диффузии, и следует ожидать, что реакция должна идти быстрее в менее плотных кристаллических формах, в которых поле кристалла, препятствующее диффузии, обычно слабее. По-видимому, именно этим объясняется большая скорость протекания реакции дегидробромирования кристалла (ХСІХа) по сравнению с (ХСІХб), так как плотность (ХСІХа) больше, чем (ХСІХб) ($d=1,84$ и $1,90$ г/см³ соответственно), а межмолекулярные силы в первом случае слабее, что видно из большей интенсивности теплового движения атомов в кристалле (ХСІХа) при комнатной температуре. Различие скоростей диффузии атомов Br вследствие анизотропии кристаллической упаковки привлекалось также для объяснения неодинаковых скоростей реакций бромирования типа газ — кристалл полиморфных форм мезаконовой кислоты [169].

Согласно микроскопическим исследованиям, реакции типа газ — кристалл протекают гетерогенно [168, 170, 171], начинаясь на поверхности кристалла, а процессом, определяющим их скорость, является «распаковка» образующегося слоя, который препятствует продвижению газа к следующему слою. Наблюдающееся различие скорости реакции в разных кристаллографических направлениях обычно интерпретируется на основе представлений о неодинаковой доступности реагирующих групп для дифундирующих молекул газа на разных гранях кристалла. Анизотропия распространения фронта реакции наблюдается и в твердофазных перегруппировках при термическом инициировании.

Рассмотрим возможность доступа к потенциально реагирующим атомам H на различных гранях кристаллов (ХСІХа) и (ХСІХб). Подход молекул NH₃ к атомам H_α может блокироваться CH₃⁻, CN⁻ и C_β-группами. В кристалле (ХСІХа) молекулы образуют слои, перпендикулярные оси b, причем в каждом слое молекулы связаны только трансляциями a и c. Связи C_α-H направлены перпендикулярно плоскости слоя, все остальные связи тетраэдрического атома C_α находятся приблизительно в плоскости слоя. При таком строении кристалла расположенные в одном слое соседние молекулы не препятствуют подходу молекул NH₃ к атомам H_α. Первоначальное элиминирование одного атома H_α, приводящее к образованию NH₄⁺ и Br⁻, индуцирует элиминирование второго атома H_α и приводит к ослаблению фиксации реагирующей молекулы в плоскости слоя. Скорость второго процесса зависит от кристаллических сил, которые в (ХСІХа) слабее, чем в (ХСІХб). Частичная «распаковка» слоя обеспечивает доступ молекул NH₃ к следующему молекулярному слою. Доступность атомов H_α молекулярного слоя в (ХСІХб) намного меньше, чем в (ХСІХа), что и объясняет меньшую скорость дегидрогалогенирования этой кристаллической модификации.

6. Дегидрохлорирование и декарбоксилирование *n*-замещенных производных салициловой кислоты

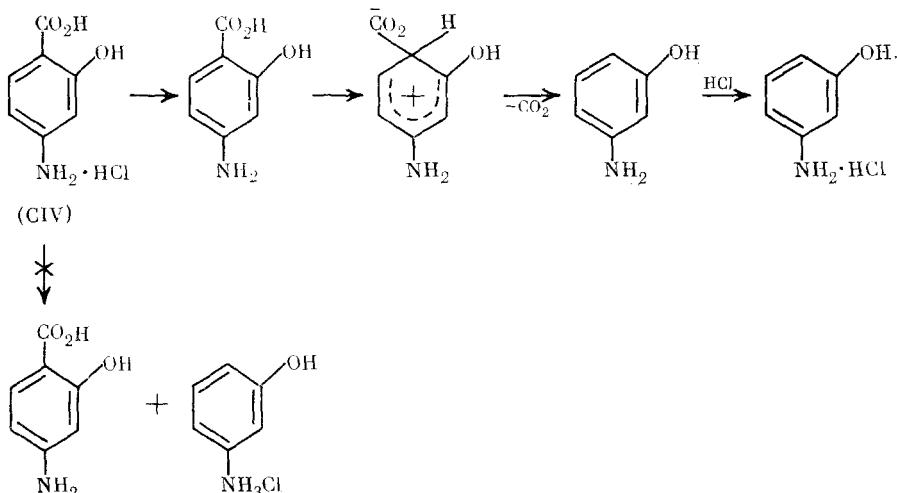
Кинетика и механизм декарбоксилирования *n*-замещенных производных салициловой кислоты в растворе хорошо изучены [126—129]. Твердая *n*-аминосалициловая кислота (CII) разлагается при 70° С, ее гидрохлорид (CIV) — при 100° С. При нагревании до 100° С соединение (CIV) полностью переходит в *m*-аминофенол за 10 ч. Салициловые кислоты (CV) — (CIX) заметно не разлагаются при нагревании до 100° С в течение недели.



Исходя из кинетических данных, предполагается карбанионный механизм декарбоксилирования, близкий к наблюдаемому при декарбоксилировании тринитробензойной кислоты [172].

Декарбоксилирование (CIV) включает первоначальную потерю HCl, затем происходит декарбоксилирование, сублимация *m*-аминофенола и, наконец, его обратное взаимодействие с HCl (схема 17). Такая последовательность стадий согласуется с отсутствием реакции типа кристалл — кристалл между *m*-аминофенолом и (CIV) при их непосредственном контакте.

Схема 17



Как указывается в [172], этот механизм согласуется с особенностями упаковки молекул в кристалле (CIV). В соответствии с представлением о возможности твердофазного фотохимического взаимодействия двойных связей C=C, удаленных на расстояние ~4 Å [173], в кристалле (CIV) имеется четыре межмолекулярных контакта между кислым протоном и *ipso*-атомом углеродного кольца при карбоксильной группе длиной 3,98; 4,99; 4,60 и 4,42(3) Å, что создает возможность распространения реакции в кристалле в нескольких направлениях. Зарождение реакции происходит на гранях (102̄), приблизительно перпендикулярно которым ориентированы слои полярных карбоксигрупп и неполярных ароматических групп, расположенных параллельно граням (100). Таким образом, выделения образующейся CO₂ следует ожидать со стороны грани (102̄), а не (100) [169].

Изучено термическое (при 95° С) твердофазное декарбоксилирование кристаллов (CIV) разных габитусов (A, B и C) [174]; для этого наблюдали развитие области помутнения кристалла (которое отвечает разупорядочению, вызываемому предшествующей декарбоксилированию потерей HCl). В кристалле (CIV) габитуса A выделение HCl происходит вдоль оси *b*. В направлении оси *c* реакция протекает медленнее. Потеря HCl кристаллами (CIV) габитуса B происходит в направлении оси *a*. Если обратиться к упаковке молекул в кристалле (CIV), то оказывается, что образовавшиеся молекулы HCl могут покидать кристалл вдоль направлений *a* и *b*, не затрагивая неполярные функциональные группы и испытывая взаимодействие только с амино- и карбоксигруппами. Выход HCl вдоль направления *c* также возможен, хотя в этом случае на пути молекул HCl окажутся ионы Cl⁻, OH⁻ и NH₂-группы, а также углеводородные радикалы.

Таким образом, если исходить из особенностей упаковки молекул, реакция дегидрохлорирования должна идти вдоль направлений *a* и *b*. Объяснить наблюдаемое протекание реакции, начиная от граней (011), (011) и (102) кристалла (CIV) формы A авторам [174] не удалось. Не привели к успеху также и попытки объяснить, исходя из особенностей упаковки молекул в кристалле, характеристические направления развития твердофазной реакции в кристалле (CIV) габитуса B². По-видимому, анизотропная потеря HCl кристаллами (CIII) и (CIV) связана с особенностями зарождения реакции. Зона реакции, инициированной на некоторой грани кристалла (габитуса A или B), продвигается к его центру, а удаление HCl наиболее выгодно через прореагировавшие или разрушенные области [174]³.

Согласно наблюдениям в микроскоп, в направлении *a* кристалла (CIV) реакция идет быстрее, чем в направлении *b*, в соответствии с расчетом поперечного сечения туннеля для выхода HCl, которое составляет 3,23 Å² вдоль оси *a*, 1,60 Å² вдоль оси *b*. Расстояние между циклами в направлении оси *a* также меньше, чем в направлении оси *b* (соответственно 5,316 и 4,232 Å) [174].

Исследовано взаимодействие кристаллов (CIV) габитусов A и B с газообразными первичными, вторичными и третичными аминами [174]. Взаимодействие с первичными и вторичными аминами протекает быстро и приводит к жидким продуктам. Однако гексаметилентетрамин реагирует по грани (001) габитуса A (за 30 мин), тогда как кристаллы габитуса B (имеющие развитые грани (001) и (100)) не разрушаются даже через 72 ч. Разные скорости взаимодействия с гексаметилентетрамином характерны также для разных граней кристалла ацетилсалициловой кислоты. Имеются данные о различной скорости взаимодействия с оптически активными аминами кристаллических энантиомеров аминокислот [177].

Кристаллы (CIV) всех трех габитусов участвуют во взаимодействии типа кристалл — кристалл с Na₂CO₃. Эта реакция начинается всегда в месте соприкосновения кристаллов кислоты и карбоната и протекает достаточно медленно (при 60° С завершается через 40 дней) [174]. Если реакция протекает при комнатной температуре, наблюдается образование капель воды. В качестве продуктов реакции образуется (CIII), а также обнаружены *n*-аминосалицилат-анионы. Низкая скорость реакций типа кристалл — кристалл по сравнению с реакциями в растворе объясняется низкими скоростями диффузии ионов в кристаллической решетке (CIV) [178—182]. Если термическое твердофазное разложение (CIV) в отсутствие контакта с Na₂CO₃ включает потерю HCl путем диффузии, то

² Аналогичное описание развития твердофазной реакции привлекают также для объяснения потери сольватной воды из кристаллических гидратов при их разрезании лезвием бритвы [175] и твердофазной реакции диметил-3,6-дихлор-2,5-диокситерефталата [176], начинающейся на одном конце кристалла и проходящей через весь кристалл в направлении, не объясняемом характером упаковки.

³ Рентгеноструктурное исследование кристаллов (XXIII) габитуса С не проводили.

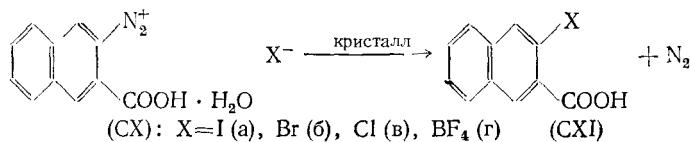
рассматриваемая выше реакция типа кристалл — кристалл (кислота — основание) заключается либо в диффузии HCl к Na_2CO_3 , либо в противодиффузии ионов H^+ или Na^+ с образованием H_2CO_3 в решетке основания и NaCl в решетке кислоты.

Реакции типа кристалл — кристалл относительно редки и хорошо изучены только на примере образования шпинелей из окислов металлов (например, Al_2O_3 и MgO) при высоких температурах [178—182]. Наиболее вероятный механизм этих реакций основан именно на противодиффузии катионов.

7. Разложение галогенидов 3-карбокси-2-нафталиндиазония с выделением азота

Исследования твердофазных реакций ароматических диазониевых солей начались с изучения термического разложения твердого фторбата бензодиазония [183]. Ароматические диазониевые соли легко взрываются, и их выделяют редко; тем не менее проведены рентгеноструктурные исследования ряда диазониевых солей анионов слабой нуклеофильности [184—192].

Рассмотрим механизм разложения этих солей на примере моногидратов (CX). Оранжевые кристаллы (CXa) при стоянии при комнатной температуре быстро приобретают коричневую окраску, выделяют азот в результате замещения диазогруппы на атом I и переходят в поликристаллическую кислоту (CXIa) [193—195]. Интенсивность полосы при 2250 cm^{-1} группы RN_2^+ в ИК-спектре быстро уменьшается. Топотаксия кристаллов (CXa) и (CXIa) не обнаружено.



Кристаллы (CXb) и (CXv) изоструктурны и, как и (CXg), кристаллизуются в виде моногидратов. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа указывают на способность триклинических кристаллов (CXb) топотактически терять воду при нагревании выше 65°C и переходить в промежуточную α -фазу, которая в свою очередь при 90°C топотактически переходит в β -фазу. Термическое разложение β -фазы (при $\sim 100^\circ\text{C}$) сопровождается выделением азота и образованием 3-бром-3-нафтоиной кислоты (CXIb) [193—195].

Хотя упаковка молекул в кристаллах (CXIa) и (CXIb) разная, непосредственное окружение диазониевой группы в них сходно: все 15 атомов C, N и O катионов приблизительно копланарны, имеется один сокращенный внутримолекулярный контакт $\text{O}(13)\dots\text{N}(14)$ длиной 2,5 Å. Кратчайший межмолекулярный контакт 2,9 Å обнаружен между «внешним» атомом N(15) и атомом O(13) карбонильной группы. Кратчайшие контакты с участием атома галогена I...N(15) длиной 3,4 Å в (CXIa) и Br...N(15) длиной 3,27 Å в (CXIb) также включает внешний атом N и существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3,53 и 3,40 Å соответственно [35, 36]). Расстояния между атомами галогена и «внутренним» атомом N равны 3,80 для (CXIa) и 3,50 Å для (CXb).

Каждый ион галогена координирован двумя диазониевыми группами, а также участвует в водородных связях с двумя сольватными молекулами H_2O (расстояния $\text{Na}^+\dots\text{OH}_2$ составляют 3,4 и 3,6 Å в (CXa), 3,27 и 3,29 Å в (CXb)). Кроме того, молекула H_2O ($\text{O}(16)$) образует водородные связи с карбоксильными группами на расстояниях $\text{O}(12)\dots\text{O}(16)$, равных 2,6 Å в (CXa) и 2,54 Å в (CXb), и располагается напротив связи C(2)—N(1) на расстоянии 3,3 Å в (CXa) и 3,39 Å в (CXb) от атома C(2) (кратчайший межмолекулярный контакт с участием атома C(2)).

Различия непосредственного окружения диазониевых групп в (CXa) и (CXb) определяются величинами ван-дер-ваальсовых радиусов атомов

галогенов, неодинаковость которых проявляется в небольших различиях соответствующих расстояний $\text{Hal} \dots \text{N}$, а также в разной межмолекулярной координации карбонильного атома $\text{O}(13)$ [193—195].

Можно предположить, что реакционная способность соединений (CXa) и (CXb) определяется исходным расположением ионов галогена и диазония; тогда выделение N_2 происходит по механизму замещения путем атаки ионом галогена. Но такому механизму противоречит несоответствие между близостью окружения диазониевой группы и неодинаковой стабильностью (CXa) и (CXb) . Устойчивость диазониевой группы β -фазы (CXb) (~ 2 ч при 95°C) противоречит также альтернативному мономолекулярному механизму, включающему обратимую потерю молекулярного азота и образование арильных катионов при относительно быстром разложении (CXa) при 30 — 60°C . Вероятно, различие стабильности диазониевой группы при сходном окружении в (CXa) и (CXb) отражает большую легкость окисления ионов I^- по сравнению с Br^- при переносе электрона к диазониевому катиону [193—195].

Указанное различие между (CXa) и (CXb) усиливается благодаря неодинаковому характеру водородных связей в обеих структурах, которые объединяют каждый ион галогена с двумя молекулами кристаллизационной воды, а каждую молекулу воды — с двумя ионами галогена. В кристалле (CXb) два бромид-иона и две молекулы H_2O объединены вокруг центров симметрии в циклы, тогда как в (CXa) водородные связи образуют цепи вдоль оси с из альтернирующих иодид-ионов и молекул H_2O . Нарушения структуры из-за отсутствия молекулы H_2O или удаления галогенид-иона передаются по цепи водородных связей (хотя преимущественного направления разрушения кристалла (CXa) выделить не удалось). В случае (CXb) при аналогичных нарушениях больше вероятность локализации точечных дефектов, т. е. отсутствие их распространения в объеме кристалла.

В кристалле (CXb) водородные связи $\text{O}—\text{H} \dots \text{O}$ и короткие межмолекулярные контакты $\text{N}(15) \dots \text{O}(13)$ объединяют катионы в слои, параллельные грани $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$; кратчайшие контакты $\text{Br} \dots \text{N}$ имеются между слоями. Треугольные, появляющиеся на кристалле (CXb) при переходе $(\text{CXb}) \rightarrow \alpha$ - (CXb) , перпендикулярны грани (001) исходного кристалла (CXb) . Топотактическую взаимосвязь удалось установить только с достаточно упорядоченной фазой β - (CXb) , объем элементарной ячейки которой оказался меньше, чем для ее гидратированного предшественника (CXb) (570 и 593 \AA^3). Плоскость $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ кристалла β - (CXb) наклонена лишь на 14° к плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ слоев в кристалле (CXb) , и обе они определяют направление трещин при дегидратации (CXb) . Поэтому предполагается [190], что в процессе дегидратации слоистая структура кристалла (CXb) сохраняется, а изменение (разрушение системы H -связей) происходит между слоями.

* * *

*

Таким образом, внутримолекулярные перегруппировки и реакции с выделением низкомолекулярного продукта свойственны кристаллам органических и комплексных соединений достаточно разнообразных типов. Степень контроля протекания этих твердофазных реакций со стороны кристаллической решетки исходных соединений для разных стадий реакции может быть различной.

Высокая селективность большинства рассмотренных реакций и возможность, по крайней мере в отдельных случаях, управления ими путем изменения характера упаковки молекул в кристаллах исходных соединений (инженерия кристаллов) открывает широкие перспективы целенаправленного синтеза под контролем решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шкловер В. Е., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т. Успехи химии. 1977, т. 46, с. 1368.
2. Каргин В. А., Кабанов В. А. ЖВХО им. Менделеева, 1964, т. 9, с. 602.
3. Hasegawa M., Nakamishi H. J. Polym. Sci., Polym. Letters, 1974, v. 12, p. 57.

4. Wegner G., Fischer E. W., Munoz-Escalona A. *Macromol. Chem.*, 1975, Suppl. 1, p. 521.
5. Cohen M. D., Schmidt G. M. *J. J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1996.
6. Schmidt G. M. *J. Reactivity of the Photoexcited Molecule*. London: Intersci. Publ., 1967, p. 227.
7. Schmidt G. M. *J. Pure Appl. Chem.*, 1971, v. 27, p. 647.
8. Hirschfeld F. L., Schmidt G. M. *J. Polym. Sci. A-1*, 1964, v. 2, p. 2181.
9. Cohen M. D. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 1979, v. 50, p. 1.
10. Scheffer J. R. *Acc. Chem. Res.*, 1980, v. 13, p. 283.
11. Paul T. C., Curtin D. Y. *Ibid.*, 1973, v. 6, p. 217.
12. Cohen M. D., Green B. S. *Chem. Brit.*, 1973, v. 9, p. 490.
13. Cohen M. D. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1975, v. 14, p. 386.
14. Thomas J. M. *Pure Appl. Chem.*, 1979, v. 51, p. 1065.
15. Green B. S., Lahav M., Rabinovich D. *Acc. Chem. Res.*, 1979, v. 12, p. 91.
16. Nakanishi H., Jones W., Thomas J. M., Hasegawa M., Rees W. L. *Proc. Roy Soc., Roy Soc.*, 1980, v. A369, p. 307.
17. Thomas J. M. *Nature*, 1981, v. 289, p. 633.
18. Scheffer R., Bhandari K. S., Gayler R. E., Wostradowski R. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 2178.
19. Scheffer J. R., Jennings B. M., Louwerans J. P. *Ibid.*, 1976, v. 98, p. 7040.
20. Dzakpasu A. A., Phillips S. E. V., Scheffer J. R., Trotter J. J. *Ibid.*, 1976, v. 96, p. 6049.
21. Scheffer J. R., Dzakpasu A. A. *Ibid.*, 1978, v. 100, p. 2163.
22. Phillips S. E. V., Trotter J. *Acta Cryst.*, 1976, v. B32, p. 3098.
23. Quinkert G., Tabata T., Hickman E. A., Dobrat W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1971, v. 10, p. 198.
24. Aoyama H., Hasegawa T., Omote Y. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 5343.
25. McCullough J. J., Ohorodnyk H., Santry D. P. *Chem. Commun.*, 1969, p. 570.
26. Haner D. A., Dows D. A. *J. Mol. Spectrosc.*, 1970, v. 34, p. 296.
27. Marsh G., Kearns D. R., Schaffer K. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1911, v. 93, p. 3129.
28. Birge R. R., Pringle W. S., Leermakers P. A. *Ibid.*, 1971, v. 93, p. 6715.
29. Birge R. R., Leermakers P. A. *Ibid.*, 1971, v. 93, p. 6726.
30. Birge R. R., Leermakers P. A. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 8105.
31. Devaquet A. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 5160.
32. Baird N. C., West R. M. *Mol. Photochem.*, 1973, v. 5, p. 209.
33. Dyxtra C. E. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 7182.
34. Jones C. R., Kearns D. R. *Ibid.*, 1977, v. 99, p. 344.
35. Bondi A. *J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 441.
36. Bondi A. *Ibid.*, 1966, v. 70, p. 3006.
37. Winnik M. A. *Acc. Chem. Res.*, 1977, v. 10, p. 173.
38. Turro M. J. *Modern Molecular Photochemistry*. Menlo Park: Benjamin Press, cummings, 1978, chapter 10.
39. Appel W. K., Greenhough T. J., Scheffer J. R., Trotter J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 213.
40. Hixon S. S., Mariano P. S., Zimmerman H. E. *Chem. Rev.*, 1973, v. 73, p. 531.
41. Dauben W. G., Lodder G., Ipaktschi J. *Fortschr. Chem. Forsch.*, 1975, B. 54, S. 73.
42. Houk K. N. *Chem. Rev.*, 1976, v. 76, p. 1.
43. Schaffner K. *Tetrahedron*, 1976, v. 32, p. 641.
44. Appel W. K., Greenhough T. J., Scheffer J. R., Trotter J., Walsh L. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 1158.
45. Appel W. K., Greenhough T. J., Scheffer J. R., Trotter J., Walsh L. *Ibid.*, 1980, v. 102, p. 1160.
46. Greenhough T. J., Trotter J. *Acta Cryst.*, 1981, v. B37, p. 133.
47. Greenhough T. J., Trotter J. *Ibid.*, 1980, v. B36, p. 1831.
48. Bart J. C. J., Schmidt G. M. *J. Rec. trav. chim.*, 1978, v. 97, p. 231.
49. Griffin G. W., O'Connell E. J., Kelliher J. M. *Proc. Chem. Soc.*, 1964, p. 337.
50. Griffin G. W., O'Connell E. J., Kelliher J. M. *J. Chem. Soc., B*, 1970, p. 17.
51. Halban von H., Geigel H. *Z. Phys. Chem.*, 1920, B. 96, S. 233.
52. Halban von H., Rast K. *Z. Phys. Chem. (Bodenstein Festband)*, 1931, S. 303.
53. Keller H., Halban von H. *Helv. Chim. Acta*, 1945, v. 28, p. 542.
54. Keller H., Brandenberger E., Halban von H. *Ibid.*, 1946, v. 29, p. 1466.
55. Schmid H., Hochweber M., Halban von H. *Ibid.*, 1947, v. 30, p. 423.
56. Schmid H., Hochweber M., Halban von H. *Ibid.*, 1947, v. 30, p. 1135.
57. White A. H. *Austral. J. Chem.*, 1978, v. 31, p. 1265.
58. Suknick C. N., Bonapace J. A. P., Mandel N. S., Lau P. Y., Wood G., Bergman R. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 851.
59. Gavezzotti A., Simonetta M. *Nuovo J. Chim.*, 1978, v. 2, p. 69.
60. Swiatkiewicz J., Eisenhardt G., Prasad P. N., Thomas J. M., Jones W., Theocharis C. R. *J. Phys. Chem.*, 1982, v. 86, p. 1764.
61. Dwarakanath K., Prasad P. N. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 4254.
62. Swiatkiewicz J., Prasad P. N. *Ibid.*, 1982, v. 104, p. 6913.
63. Arad-Yellin R., Brunie S., Green B. S., Knossow M., Tsoucaris G. *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 7529.
64. Gilson D. F. R., McDowell C. A. *Nature*, 1959, v. 183, p. 4669.
65. Attcock H. R., Allen R. W., Bissel E. C., Smeltz L. A., Teeter M. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 5120.
66. Geggou D., Muszkat K. A., Fisher E. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 12.

67. Bergman J., Osaki K., Schmidt G. M. J., Sonntag F. I. J. Chem. Soc., 1964, p. 2021.
68. Тихофеева Т. В., Черникова Н. Ю., Зоркий Н. М. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 966.
69. Kaftory M. Abstr. XII. Int. Congress of Crystallography. Ottawa, 1981, p. C-87.
70. Ashkenazi P., Kaftory M., Arad D., Apeloig Y., Ginsburg D. Helv. Chim. Acta, 1981, v. 64, p. 579.
71. Kaftory M. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 3832.
72. Rogers F. E., Quan S. W. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 828.
73. Pasto D. J., Scheidt W. R. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 1444.
74. Cohen M. D., Schmidt G. M. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 2442.
75. Айдошин С. М., Княжанский М. И., Тымлянский Я. Р., Атовмян Л. О., Дьяченко О. А. Хим. физика, 1982, с. 1015.
76. Козлов Ю. И., Шигорин Д. Н., Нурмухаметов Р. Н., Пучков В. А. Журн. физ. химии, 1963, т. 37, с. 2432.
77. Княжанский М. И. Теор. эксперим. химия, 1974, т. 10, с. 668.
78. Стрюков М. Б. Тезисы II Всесоюзн. совещ. по фотохимии. Сухуми, 1974, с. 156.
79. Bergman J., Leiserowitz L., Schmidt G. M. J. J. Chem. Soc., 1964, p. 2068.
80. Bergman J., Leiserowitz L., Osaki K. Ibid., 1964, p. 2068.
81. Andes R., Manikouski J. Appl. Optics, 1968, v. 7, p. 1178.
82. Княжанский М. И., Минкин В. И., Осипов О. А. Журн. физ. химии, 1967, т. 41, с. 649.
83. Cohen M. D. J. Chem. Soc., B, 1968, p. 373.
84. Destro P., Gavezotti A., Simonecchia M. Acta Cryst., v. B34, p. 2867.
85. Moustakali-Mavridis I., Hadjoudis E., Mavridis A. Ibid., 1978, v. B34, p. 2709.
86. Линдеман С. В., Шкловер В. Е., Кравченко С. Г., Потапов В. М. III Всесоюзн. совещ. по органической кристаллохимии (Горький). Тезисы докл. Черноголовка, 1981, с. 89.
87. Пономарев В. И., Филипенко О. С., Атовмян Л. О. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 321.
88. Lindeman S. V., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Abstr. XII Int. Congress of Crystallography, Ottawa, 1981, p. C-87.
89. Curtin D. Y., Paul I. C., Duesler E. N., Lewis T. W., Mann B. G., Shiao W.-I. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1979, v. 50, p. 25.
90. Désiraju G. R., Paul I. C., Curtin D. Y. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1594.
91. Pascard-Billy C. Bull. Soc. chim. France, 1962, p. 2293.
92. Pascard-Billy C. Acta Cryst., 1962, v. 15, p. 519.
93. Cradwick P. D., Hall D. Ibid., 1971, v. B27, p. 1990.
94. Liberman H. Ann., 1914, B, 404, S. 272.
95. Puckett R. T., Pflüger C. E., Curtin D. Y. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4637.
96. McCullough J. D., Jr., Curtin D. J., Paul I. C. Ibid., 1972, v. 94, p. 874.
97. McCullough J. D., Jr., Paul I. C., Curtin D. Y. Ibid., 1972, v. 94, p. 883.
98. Ohashi Y., Sasada Y. Nature, 1977, v. 267, p. 142.
99. Schrazen G. N., Lee L. P., Sibert J. W. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 2997.
100. Gianotti C., Bolton J. R. J. Organomet. Chem., 1976, v. 110, p. 383.
101. Ohashi Y., Sasada Y., Ohgo Y. J. Chem. Soc. Japan, Chem. Letters., 1978, p. 457.
102. Ohashi Y., Sasada Y., Ohgo Y. Ibid., 1978, p. 743.
103. Ohashi Y., Sasada Y. Bull. Chem. Soc. Japan., 1977, v. 50, p. 2863.
104. Ohashi Y., Yanagi K., Kurihara T., Sasada Y. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 6353.
105. Ohashi Y., Uchida A., Sasada Y. Acta Cryst., 1983, v. B39, p. 54.
106. Kurihara T., Ohashi Y., Sasada Y. Ibid., 1982, v. B38, p. 2484.
107. Barefield E. K., Bush D. H., Nelson S. M. Quart. Rev., 1968, v. 22, p. 457.
108. König V. E. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1972, B, 76, S. 975.
109. Sassoni L. Pure Appl. Chem., 1971, v. 27, p. 161.
110. König E. Coord. Chem. Rev., 1968, v. 3, p. 471.
111. Hall G. R., Hendrickson D. N. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 607.
112. Wilson L. J., Georges D., Hoselton M. A. Ibid., 1975, v. 14, p. 2968.
113. Sinn E., Sim G., Dose E. V., Tweede M. F., Wilson L. J. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 3375.
114. König E., Watson K. J. Chem. Phys. Letters., 1970, v. 6, p. 457.
115. Hoselton M. A., Wilson L. J., Drago R. S. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1722.
116. Leipoldt J. G., Coppens P. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 2269.
117. Katz B. A., Strouse C. E. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6214.
118. Gütlich P., Link R., Steinhauser H. G. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 2509.
119. Sorai M., Enslin J., Gütlich P. Chem. Phys., 1976, v. 18, p. 199.
120. Byrn S. R., Lin C. T. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4004.
121. Curtin D. Y., Paul I. C. Science, 1975, v. 187, p. 19.
122. McCrone W. C., Morawetz H. In: Physics and Chemistry of the Organic Solid State /Ed. by Fox D., Labes M. M., Weissenberg A. N. Y.: Intersci., 1965, v. 11, p. 725.
123. Jaffe A. B., Skinner K. J., McBride J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 91, p. 8510.
124. Kurch N. I., Koh E. T., Whitsel B. L., McBride B. L. Ibid., 1975, v. 97, p. 6729.
125. Morsi S. E., Thomas J. M., Williams J. O. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1975, p. 1875.
126. Kornblum S., Sciarrone B. J. Pharm. Sci., 1964, v. 53, p. 935.
127. Carlensen J. T., Porhsiri P. J. Pharm. Sci., 1975, v. 64, p. 37.
128. Dobrowsky A. Monatsh., 1966, v. 87, p. 574.

129. *Byrn S. R.* J. Pharm. Sci., 1976, v. 65, p. 1.
130. *Carstensen J. T.*, *Musa M. N.* Ibid., 1972, v. 61, p. 1172.
131. *Beynon K. I.*, *Bowden S. T.* J. Chem. Soc., 1957, p. 4247.
132. *Stora C.* Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 2153.
133. *Lewis T. W.*, *Curtin D. Y.*, *Paul I. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5717.
134. *McCullough J. D.*, *Curtin D. Y.*, *Paul I. C.* Ibid., 1972, v. 94, p. 874.
135. *McCullough J. D.*, *Paul I. C.*, *Curtin D. Y.* Ibid., 1972, v. 94, p. 883.
136. *Wheland G. W.*, *Brownell R. M.*, *Mayo E. C.* Ibid., 1948, v. 70, p. 2492.
137. *Gomberg M.*, *Van Stone N. F.* Ibid., 1916, v. 38, p. 1577.
138. *Gomberg M.* Ibid., 1913, v. 35, p. 1035.
139. *Kaiser J.*, *Wegner G.*, *Fischer E. W.* 1sr. J. Chem., 1972, v. 10, p. 157.
140. *Pincock R. E.*, *Perkins R. R.*, *Ma A. S.*, *Wilson K. R.* Science, 1971, v. 174, p. 1018.
141. *Pincock R. E.*, *Wilson K. K.* J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1291.
142. *Lewis T. W.*, *Paul I. C.*, *Curtin D. Y.* Acta Cryst., 1960, v. B36, p. 70.
143. *Duesler E. N.*, *Lewis T. W.*, *Curtin D. Y.*, *Paul I. C.* Ibid., 1980, v. B36, p. 166.
144. *Gomberg M.*, *McGill W. J.* J. Amer. Chem. Soc., 1925, v. 47, p. 2392.
145. *Gomberg M.*, *Nishida D.* Ibid., 1923, v. 45, p. 190.
146. *Lewis T. W.*, *Duesler E. N.*, *Kress R. B.*, *Curtin D. Y.*, *Paul I. C.* Ibid., 1980, v. 102, p. 4659.
147. Айошин С. М., Атовян Л. О. Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1984, с. 34.
148. *Cohen M. D.*, *Schmidt G. M. J.*, *Flavian S. J.* Chem. Soc., 1964, p. 2041.
149. *Duesler E. N.*, *Lewis T. W.*, *Curtin D. Y.*, *Paul I. C.* Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 985.
150. *Puckett S. A.*, *Paul I. C.*, *Curtin D. Y.* J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 787.
151. *Leiserowitz L.*, *Schmidt G. M. J.* J. Chem. Soc., A, 1979, p. 2372.
152. *Errede L. A.*, *Etter M. C.*, *Williams R. C.*, *Darnauer S. M.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1980, p. 233.
153. *Etter M. C.*, *Errede L. A.*, *Vicens J.* Cryst. Struct. Commun., 1981, v. 11, p. 885.
154. *Kohlschutter V.* Helv. Chim. Acta, 1934, v. 17, p. 1094.
155. *Fichte P. M.*, *Flanagan T. B.* Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, p. 1467.
156. *Zapletal V.*, *Jedlicka J.*, *Ruzicka V.* Chem. Listy, 1956, v. 50, p. 1406.
157. *Galwey A. K.*, *Jamieson D. M.*, *Brown M. E.* Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 2664.
158. *Kiriyama R.*, *Ibamoto H.*, *Matsuo K.* Acta Cryst., 1954, v. 7, p. 482.
159. *Okada K.*, *Kay M. I.*, *Cromer D. T.*, *Almodovar I.* J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 1648.
160. *Kai M. I.*, *Almodovar I.*, *Kaplan S. F.* Acta Cryst., 1968, v. B24, p. 1312.
161. *Bukowska-Stryzewska M.* Ibid., 1965, v. 19, p. 357.
162. *Günter J. R.* J. Solid State Chem., 1980, v. 35, p. 43.
163. *Friedman G.*, *Lahav M.*, *Schmidt G. M. J.* J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1974, p. 428.
164. *Rabinovich D.*, *Shakked Z.* Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 1146.
165. *Rabinovich D.*, *Shakked Z.* Ibid., 1978, v. B34, p. 1183.
166. *Britton D.* Perspectives in Structural Chemistry, v. 1/ Ed. by Dunitz J., Ibers J. A. N. Y.: John Wiley, 1967, p. 100.
167. *Rabinovich D.*, *Shakked Z.* Acta Cryst., 1977, v. B33, p. 809.
168. *Dessvergne J. P.*, *Thomas J. M.* Chem. Phys. Letters., 1973, v. 23, p. 343.
169. *Hadjoudis E.*, *Kariv E.*, *Schmidt G. M. J.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 1056.
170. *Miller R. S.*, *Curtin D. Y.*, *Paul I. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5117.
171. *Lin C. T.*, *Paul I. C.*, *Curtin D. Y.* Ibid., 1974, v. 96, p. 3699.
172. *Lin C.-T.*, *Siew P.-Y.*, *Byrn S. R.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1978, p. 957.
173. *Cohen M. D.*, *Green B. S.* Chem. Brit., 1979, p. 490.
174. *Lin C.-T.*, *Siew P.-Y.*, *Byrn S. R.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1978, p. 963.
175. *Byrn S. R.*, *Lin C.-T.* J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4004.
176. *Byrn S. R.*, *Paul I. C.*, *Curtin D. Y.* Ibid., 1972, v. 94, p. 890.
177. *Lin C.-T.*, *Paul I. C.*, *Curtin D. Y.* Ibid., 1974, v. 96, p. 6199.
178. *Jost W.* Diffusion. N. Y.: Acad. Press, 1960.
179. *Girifalco L. A.* Atomic Migration in Crystals. N. Y.: Blesdell, 1964.
180. *Schmalzried H.* Solid State Reactions. N. Y.: Verlag Chemie and Acad. Press, 1974.
181. *Schmalzried H.* In: Reactivity of Solids. Proc. VI Int. Symp. N. Y., 1968.
182. *Hauffe K.* Reaktivität in und an Festen Stoffen. Berlin: Springer Verlag, 1955.
183. *Batz G.*, *Schiemann Y.* Ber., 1927, B. 60, S. 1186.
184. *Romming C.* Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, p. 1444.
185. *Romming C.*, *Tjornholm T.* Ibid., 1968, v. 22, p. 2934.
186. *Arendsen O.*, *Romming C.* Ibid., 1962, v. 16, p. 1882.
187. *Romming C.* Ibid., 1972, v. 26, p. 523.
188. *Greenberg B.*, *Okaya Y.* Acta Cryst., 1969, v. B25, p. 2101.
189. *Romming C.*, *Waerstad K.* Chem. Commun., 1965, v. 14, p. 299.
190. Польнова Т. Н., Бокий Н. Г., Порай-Кошиц М. А. Журн. структ. химии, 1965, т. 6, с. 841.
191. Несмейнова Я. М., Порай-Кошиц М. А. Там же, 1971, т. 12, с. 108.
192. *Mostad A.*, *Romming C.* Acta Chem. Scand., 1968, v. 22, p. 1259.
193. *Gougoutas J. Z.*, *Johnson J. J.* Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5816.
194. *Gougoutas J. Z.* Cryst. Struct. Commun., 1978, v. 7, p. 183.
195. *Gougoutas J. Z.* J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5672.