

УДК 541.64+541.17

РЕАКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Шкловер В. Е., Тимофеева Т. В., Стручков Ю. Т.

Рассмотрены структурные исследования следующих типов химических реакций в органических кристаллах, опубликованные после 1977 г.: димеризация, редимеризация, полимеризация, асимметрический синтез, химические реакции в соединениях включения, топотактические редокс-реакции в интеркаляционных системах и реакции кристалл — газ. Общим для всех рассмотренных процессов является влияние кристаллического окружения молекул исходного вещества на механизм и характер продуктов реакции (топохимический фактор).

Библиография — 241 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1282
II. Димеризация	1283
III. Редимеризация	1294
IV. Полимеризация	1295
V. Асимметрический синтез	1304
VI. Другие реакции	1311

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время реакции в твердой фазе привлекают все большее внимание по ряду причин. Во-первых, ограниченная подвижность реагирующих молекул в кристалле дает возможность проводить последовательное структурное изучение всей цепи молекулярных превращений, т. е. механизма реакции. Во-вторых, с помощью твердофазных реакций могут быть получены полимеры регулярного строения, энантиомерно чистые продукты с заранее заданной конфигурацией хиральных центров, крупные бездефектные монокристаллы, пригодные, в частности, для электрофизических измерений и т. д. Все это обусловило возникновение и развитие нового научного направления — инженерии кристаллов, ставящей целью изучение принципов и закономерностей построения таких упаковок потенциально реакционноспособных молекул в кристаллах, в которых созданы благоприятные условия для участия молекул в тех или иных химических реакциях и перегруппировках, не требующих диффузии, а только незначительной перестройки при топохимическом контроле процесса [1].

В данном обзоре обобщены основные результаты структурных исследований химических реакций в органических кристаллах, опубликованные после 1977 г. и не вошедшие в наш предыдущий обзор [1], в котором были рассмотрены процессы внутримолекулярных перегруппировок и реакций с выделением низкомолекулярных продуктов, происходящие в твердой фазе.

Наиболее подробно обсуждены реакции димеризации и полимеризации, которым посвящено наибольшее число структурных исследований. В некоторых случаях с помощью этих реакций удается получить конечный продукт в виде монокристалла, что уже сейчас приобретает практическое значение.

Достаточно близки к практическому использованию также реакции в соединениях включения и топотактические редокс-реакции в интеркаляционных системах, являющиеся промежуточными между топохимическими превращениями в органических кристаллах и процессами переноса заряда в низкоразмерных бинарных системах. Однако в связи с ограниченностью объема обзора эти процессы рассмотрены кратко, хотя топо-

химический анализ условий переноса заряда в органических системах, как твердофазной химической реакции, представляется плодотворным.

Использованная в обзоре классификация твердофазных реакций несколько условна, однако она позволяет выделить основные типы процессов и направления дальнейшего развития этой интересной области на стыке органической химии, кристаллохимии и физической химии.

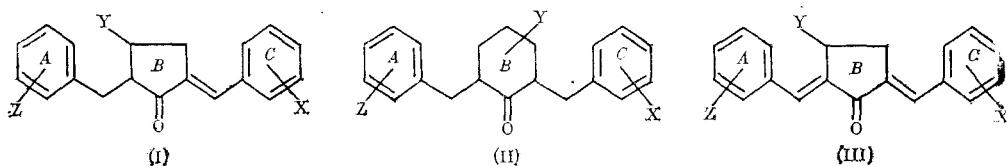
II. ДИМЕРИЗАЦИЯ

Димеризация относится к одному из наиболее хорошо изученных типов твердофазных химических реакций. Собственно, стратегия инженерии кристаллов¹ [2] и была разработана на примере твердофазного синтеза оптически активных димеров (и полимеров) олефинов [3—9] путем циклоприсоединения с образованием производных циклобутана.

Установлено, что для осуществления этих процессов необходима такая упаковка в кристалле, при которой реагирующие двойные связи параллельны и удалены друг от друга не более чем на 4,1 Å [2]. Если эти условия выполняются, то общая геометрия атомного окружения реагирующих двойных связей сохраняется в циклобутановом продукте, т. е. эти процессы происходят при топохимическом контроле².

1. Бензилиденовые производные цикlopента- и циклогексанонов

Весьма перспективными для изучения твердофазной димеризации, топотаксии и инженерии кристаллов оказались соединения на основе 2-бензил-5-бензилиденцикlopентанона (I), 2-бензил-6-бензилиденциклогексанона (II) и 2,5-дibenзилиденцикlopентанона (III). Производные этих соединений (замещенные в циклах A, B и C) исследованы в реакции димеризации в кристалле при УФ-облучении [11].



Эти системы представляют значительный интерес, поскольку с их помощью можно, в принципе, проследить за бездиффузионной перегруппировкой атомов непосредственно в ходе химической реакции [5, 12].

Большинство активных соединений рядов (I), (II) и (III) (табл. 1) кристаллизуются таким образом, что ближайшие молекулы связаны центрами симметрии и поэтому при твердофазной реакции они образуют центросимметричные димеры (рис. 1). В структурно изученных кристаллах (Ia), (Ib), (Ii), (II) реагирующие двойные связи отстоят друг от друга на 4,2; 3,8; 4,0 и 3,8 Å соответственно. Фотостабильность остальных соединений ряда (I) объясняется большим расстоянием между двойными связями (например, 6,2 и 4,7 Å в кристалле (Id) для молекул, связанных плоскостями скользящего отражения). Исключение составляют кристаллы (IIIb) и (IIIv), в которых за счет введения метильного заместителя в кольцо B возникает асимметрический центр в положении 3: рацемат (IIIb) фотостабилен, а кристаллы индивидуальных энантимеров (IIIv) активны. При топотактической димеризации (Ia) (переход монокристалл → монокристалл) максимальное изменение параметров элементарной ячейки составляет 0,7% [5]. Однако путем тщательного контроля за скоростью димеризации удается достичь гомогенного перехода монокристалла — монокристалла для (Ib) и при относительно больших изме-

¹ Управление твердофазными химическими реакциями путем целенаправленных организаций или изменения характера упаковки в кристаллах исходных соединений.

² Эта закономерность согласуется с общим топохимическим принципом, согласно которому реакции в органических кристаллах происходят при минимальных атомных и молекулярных смещениях [10].

Таблица 1

Способность к твердофазной димеризации структурно исследованных бензилиденовых производных циклопента- и циклогексанонов [11]

Соединение	X	Y	Z
(Ia)*	H	H	H
(Iб)	n-Br	H	H
(Iв)	m-Br	H	H
(Iг)	o-Br	H	H
(Iд)	n-Cl	H	H
(Iе)	o-Cl	H	H
(Iж)	n-CH ₃	H	H
(Iз)	m-CH ₃	H	H
(Iи)*	H	H	n-Cl
(Iк)*	H	H	n-CH ₃
(Iл)*	n-Br	H	n-CH ₃
(Iм)	n-Br	H	n-Cl
(II)*	H	H	H
(IIIа)*	H	H	H
(IIIб)	H	Me	H
(IIIв)*	H	Me	H

* Обладает способностью к димеризации.

нениях параметров элементарной ячейки (3,8, 5,6 и 6,5% для периодов *a*, *b* и *c* соответственно).

Системы (I)–(III) открывают совершенно новые перспективы в химии твердого тела, а именно, возможность изучения механизма фотохимической реакции в кристалле. Первым шагом в этом направлении было изучение изменения параметров элементарной ячейки при увеличении степени превращения для кристалла (Ia), в котором расстояние между реагирующими двойными связями составляет 4,166 Å, а расстояние между плоскостями, где расположены эти связи, равно 3,80 Å [11].

Молекулы в кристалле (Iи) [13] образуют вокруг центров симметрии пред-димеры, в которых расстояние между плоскостями, включающими в каждой из молекул двойные связи C=O, C=C, равно 4,036 Å, а также незамещенный Ph-цикл. Межмолекулярное расстояние между двойными связями в таком пред-димере (4,027 Å) допускает цикло-(2+2)-димеризацию [2]. Поэтому при фотовозбуждении эти связи могут топохимически взаимодействовать с образованием циклобутанового кольца, что и наблюдается на опыте.

Для выяснения причин аморфизации при твердофазной фотодимеризации соединения (II) определена его кристаллическая структура [13].

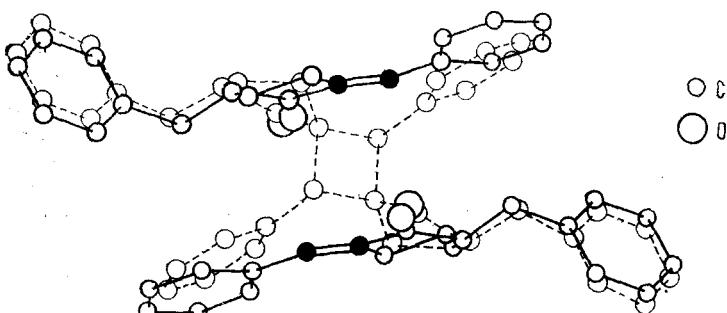


Рис. 1. Схема димеризации (IIа) при УФ-облучении в кристалле. Жирными линиями показаны молекулы мономера, пунктиры — молекула центросимметричного димера; зачернены атомы С, объединенные связью C=C. Примечательно незначительное смещение Ph-циклов при димеризации [5]

Молекулы в кристалле (II) также образуют пред-димеры вокруг центров симметрии с расстоянием 3,028 Å между плоскостями, включающими (внутри каждой молекулы) обе двойные связи и незамещенный Ph-цикл, что указывает на сильное межмолекулярное взаимодействие между сопряженными π-электронными системами молекул. Кратчайшее расстояние между атомами двойных связей C=C в пред-димере составляет 3,792 Å. Потеря кристалличности соединения (II) в результате фотодимеризации [14], вероятно, связана с необходимостью значительного смещения молекул димера из-за очень тесного взаимного расположения молекул в пред-димере. В самом деле, в кристалле (Iб), фотодимеризация которого представляет собой переход монокристалл → монокристалл, расстояние между плоскостями сопряженных систем молекул в пред-димере равно 4,174 Å [12], что значительно больше, чем в (II). Кроме того, уменьшение кристалличности при фотодимеризации может быть обусловлено низкой температурой плавления продукта. Понижение температуры плавления при образовании новой фазы может вызывать снятие топохимического контроля твердофазной реакции [15].

В [16] представления о возможности топохимического взаимодействия в кристаллах типов (I)–(III) развиты на основе рентгеноструктурного исследования соединений (IIIа), (IIIб), а также продукта твердофазной димеризации (IIIа).

В фотоактивном кристалле (IIIа) и фотостабильном кристалле (IIIб) реакционноспособные связи C=C соседних молекул сближены до расстояний 3,720 и 3,871 Å соответственно, допускающих топохимическое взаимодействие. Однако эти связи не параллельны, т. е. условие, необходимое для топохимического взаимодействия, нарушено [2, 10, 17]. Тем не менее в кристалле (IIIа) наблюдается фотохимическая димеризация. Это объясняется тем, что, несмотря на отсутствие параллельности реагирующих двойных связей (они образуют угол 56°), оси p_z -орбиталей углеродных атомов в (IIIа) параллельны. Этого не наблюдается в кристалле (IIIб), чем и объясняется его фотостабильность.

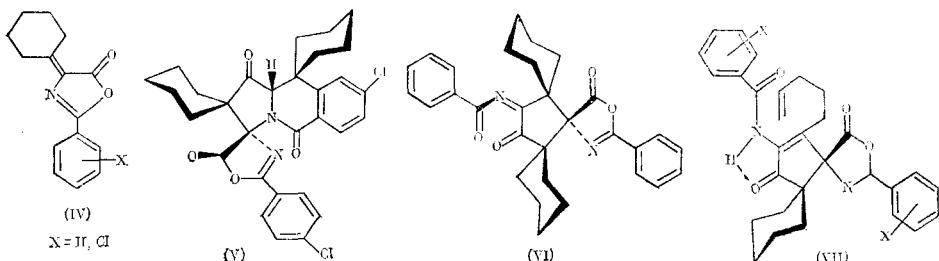
Согласно рентгеноструктурным данным [16], димеризация (IIIа) приводит к образованию именно того изомера, который и должен получаться, если топохимическая реакция протекает по бездефектному механизму. Однако, в отличие от димеризации (Iа), кристаллическая структура соединения (IIIа) в результате димеризации разрушается и образуется аморфный продукт. Аморфизация может быть обусловлена большей жесткостью молекулы (IIIа) (т. е. меньшей по сравнению с (Iа) способностью «подстраиваться» под решетку новой фазы), а также необходимостью поворота молекул (IIIа), поскольку для образования димера все-таки требуется параллельность двойных связей взаимодействующих молекул.

В [18] успешно использовано явление «структурной мимикии» (способности молекул менять конформацию при встраивании в кристаллическую решетку «хозяина») для обеспечения реакционной способности инертного в кристалле соединения (Iм) путем образования его твердого раствора с активным (Iл). Молекулы (Iл) имеют в кристалле вытянутую плоскую конформацию, а молекулы (Iм) — изогнутую. Такое различие конформаций, вызванное электронным и стерическим влиянием Cl-заместителя [18], приводит к изменению характера упаковки молекул в этих кристаллах. Смешанный кристалл состава (Iл) : (Iм) = 7 : 3 изоструктурен кристаллу (Iл) и фотоактивен, а расположение двойных связей удовлетворяет условиям топохимической димеризации. Если в фотостабильном кристалле (Iм) расстояние между двойными связями равно 4,65 Å, то в фотоактивном кристалле (Iл) связи C=C молекул, связанных центром симметрии, параллельны и удалены друг от друга на 3,92 Å. В смешанном кристалле молекулы (Iм) вынуждены принимать вытянутую конформацию, и расстояние между связями C=C уменьшается до 3,87 Å [18]. Таким образом, авторы работы [18] расширили арсенал инженерии кристаллов, ранее ограничивавшейся использованием различных «управляющих» групп [2, 3, 6, 19], применив «структурную мими-

крию» для перевода неактивных молекул в реакционноспособное состояние (конформацию) путем размещения их внутри заданной «активной» упаковки.

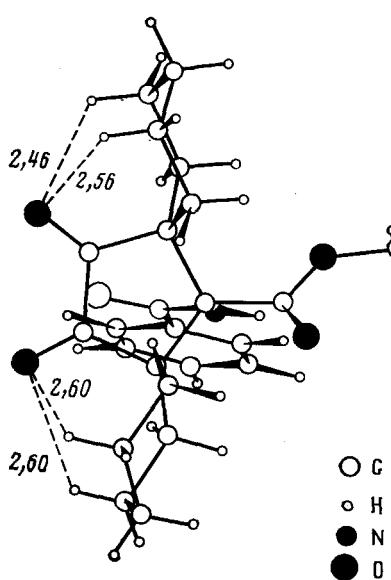
2. Циклогексилиденфенил-5(4Н)-оксазолоны

В ходе твердофазного фотолиза циклогексилиденфенил-5(4Н)-оксазолонов (IV) образуются несимметричные димеры трех типов (V)—(VII) (см. [20—23]).



Определены структуры соединений типа (IV) с $X=H$ [21] и Cl [22] (кристаллы изоморфны), (V) (бесцветный, основной продукт при $X=Cl$ [21]) и (VI) (желтый, основной продукт при $X=H$ [20]).

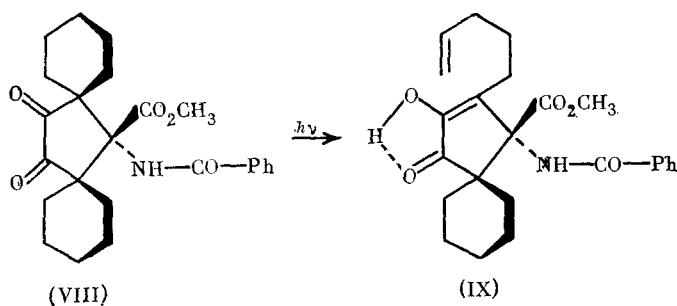
Кристалл (IV) имеет слоистую структуру с сокращенными расстояниями между молекулами, связанными плоскостью скользящего отражения b (пространственная группа $Pbcn$). Для образования три-спиропиурролоизохинолина (V) в кристалле (IV) не только в результате несимметричной димеризации, но и за счет образования двух новых связей $C-N$ и $C-C$ между соседними молекулами, требуется перенос одного из атомов водорода бензольного кольца к атому азота и образование связи $C-C$ между бензольным и циклогексановым кольцами. Геометрия и взаимная ориентация молекул в пред-димере (IV) благоприятствует такой перестройке [21].



Образование димера типа (VI) можно формально представить как несимметричную $(\pi^2 + \pi^2 + \pi^2 + \sigma^2)$ -димеризацию двух молекул оксазолона (IV), связанных плоскостью b . Димер предполагаемой структуры (VII) не является первичным продуктом твердофазной димеризации, а образуется из желтого димера (VI) путем фрагментации второго типа по Норришу [20]

Рис. 2. Строение молекулы дикетоэфира (VIII). Пунктиром показаны короткие контакты γ -H...O [20]

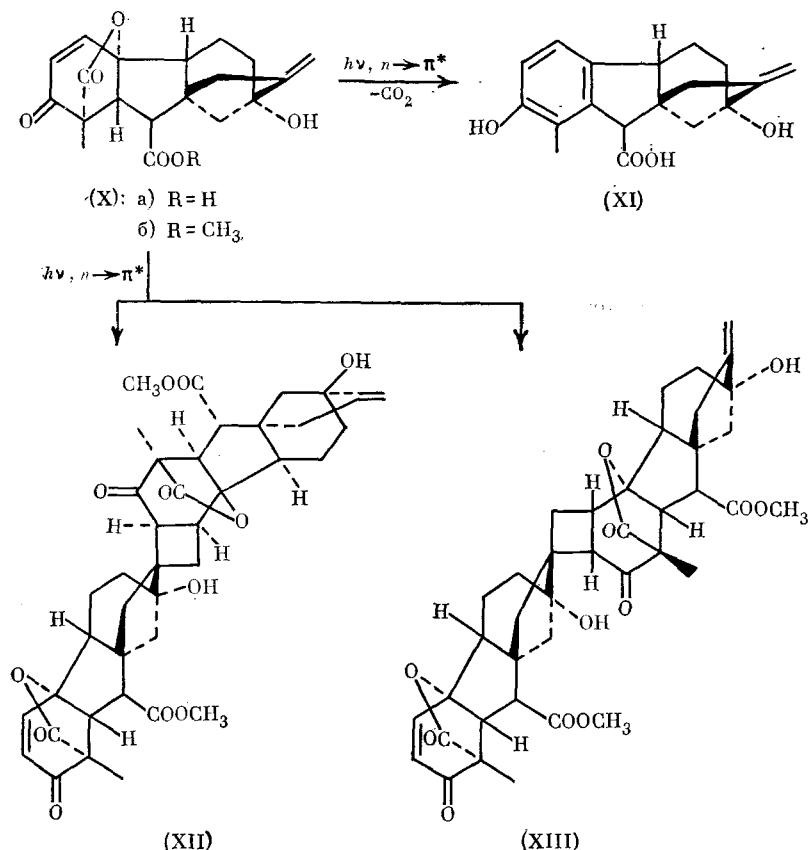
с переходом атома H к атому N . Конкретные предположения о механизме этого γ -H-перехода затруднительны в связи с разупорядоченностью структуры (VI) в области расположения N -бензоилимино-группы. Однако фрагментация второго типа характерна не только для N -бензоил-1,2-дикетоимина (VI), но и для ди-спиро[5, 1, 5, 2]пентадекан-14,15-дионов, получаемых из димера (VI) ($X=H$). Так, например, желтый дикетоэфир (VIII) дает бесцветный продукт фрагментации (IX).



В кристалле (VIII) [20] четыре аксиальных γ -атома водорода участвуют в благоприятных для взаимодействия внутримолекулярных контактах с соответствующими атомами кислорода кетогрупп на расстояниях 2,46—2,60 Å (рис. 2).

3. Производные 3-дегидрогибберелина A₃

Установлена высокая фотоактивность 3-дегидрогибберелина A₃ (X) в кристаллической фазе и сильная зависимость пути этой реакции от характера заместителя R [24, 25].



Еноновая кислота (Xa) за счет $n\rightarrow\pi^*$ возбуждения енонового хромофора внутримолекулярно декарбоксилируется и превращается с высоким выходом в фенольную кислоту (XI) [26], тогда как соответствующий метиловый эфир (Xb) димеризуется с образованием (XII) и (XIII) в результате межмолекулярного [2+2]-фотоцикlopрисоединения связи C=C воз-

бужденного Δ^1 -енонового цикла к концевой двойной связи соседней молекулы. Геометрия молекул эфира (Хб) [27] и кислоты (Ха) [28] очень близка. На рис. 3 показано взаимное расположение участвующих в твердофазной димеризации молекул (Хб), упакованных по типу «голова к хвосту» в бесконечные цепи вокруг осей 4₁ (пространственная группа $P4_22_1$). Расстояние между центрами двойных связей C(16)—C(17) и C(1')—C(2') соседних реагирующих молекул (3,71 Å) благоприятно для топохимических реакций этого типа [2, 29]. π -Орбитали двойных связей соседних молекул расположены приблизительно в одной плоскости и направлены навстречу друг другу. Двугранный угол между плоскостями C(13)C(15)C(16)C(17) и C(1')C(2')C(3')C(10') равен 19,7°, а торсионный угол C(17)—(середина связи C(16)—C(17))—(середина связи C(1)—C(2))—C(1) равен 31,2°. Таким образом, в кристалле (Хб) вы-

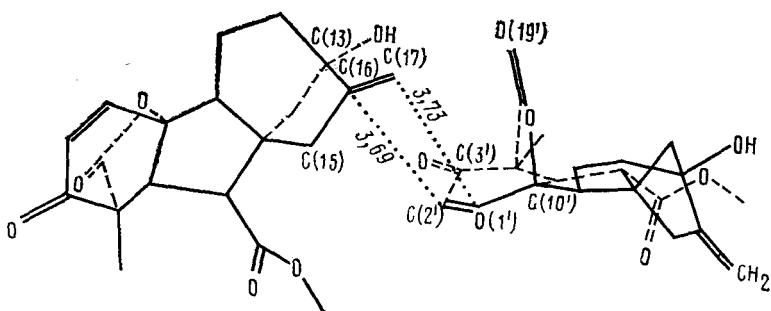


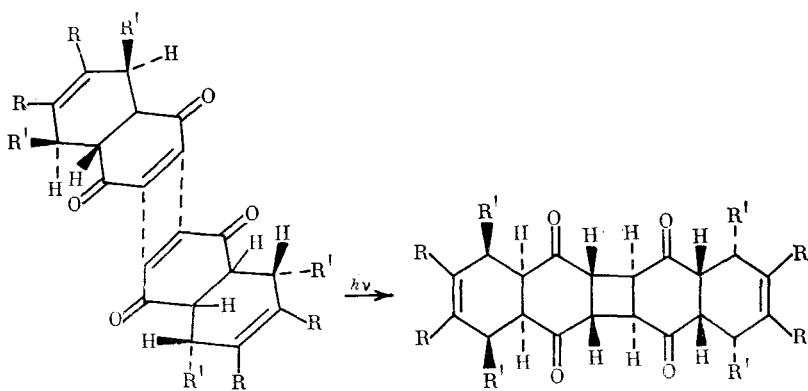
Рис. 3. Взаимное расположение молекул, связанных осью 4₁, в кристалле (Хб) [28]

полняются все требования топохимического [2+2]-циклоприсоединения [30], что позволяет предсказать строение и стереохимию образующегося с выходом 40% основного димерного продукта (XIII). Образование побочного димера (XII) трудно объяснить в рамках идеальной топохимической модели. По-видимому, это результат нетопохимической фотодимеризации [29], обусловленной несовершенствами исходного кристалла (Хб) [2, 30, 31]. Авторы работ [32, 33] считают, что в дефектных областях этого кристалла возможно вращение молекул мономера в промежуточном эксимерном состоянии.

Разный характер твердофазных реакций при фотовозбуждении (Ха) и (Хб) объясняется неодинаковой упаковкой молекул в этих кристаллах. В отличие от (Ха), в кристалле (Хб) [28] молекулы объединены водородными связями в слои, расстояние между центрами потенциально активных двойных связей C(16)=C(17) и C(1)=C(2) составляет 4,5 Å, а их π -орбитали ориентированы приблизительно перпендикулярно, вследствие чего возможны только внутримолекулярные фотохимические реакции [27].

4. Производные нафтохинона

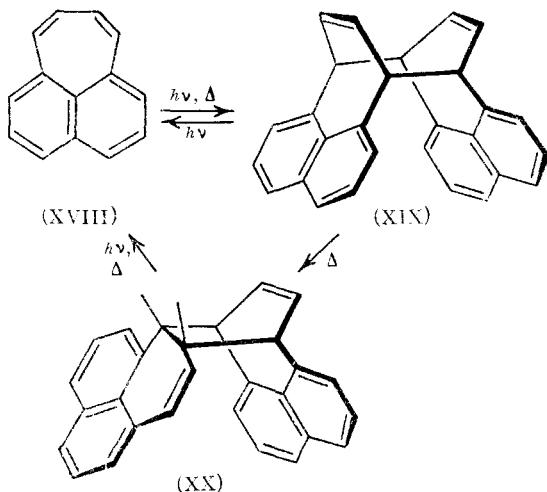
Из девяти тетрагидронафтохиноновых систем с исследованной структурой в топохимически контролируемых межмолекулярных реакциях участвуют только три (XVIa)–(XVIb), образующие за счет [2+2]-фотоцикlopрисоединения ендионовых двойных связей соседних молекул (расстояния между центрами их двойных связей C=C составляет $\leq 4,04$ Å) взрывчатые димеры (XVIIa)–(XVIIb) [34, 35].



Однако, согласно рентгеноструктурным данным, в (XVI β) возможен также твердофазный внутримолекулярный перенос атома водорода (расстояния $H_{\beta}\dots O$ равны 2,42 и 2,49 Å, углы $\tau_0=4$ и 3° , $\Delta_0=80,8$ и $79,5^\circ$)³. Тем не менее в данном случае влияние кристаллической упаковки, благоприятствующей бимолекулярной реакции, преобладает над энтропийными факторами, которые обычно способствуют мономолекулярной реакции. Этот вывод еще раз подчеркивает, как важно учитывать особенности упаковки молекул в кристалле, выдвигая предположения о ходе фотокинетических реакций [36].

5. 1,8-нафтобицикло[3.2.0]гепта-2,6-диен

Если при длительном УФ-облучении раствора 1,8-нафтобицикло[3.2.0]гепта-2,6-диена (XVIII) образуется полимер и небольшое количество нафтобицикlobутана, то в кристалле при облучении светом в видимой области появляется димер (XIX) [37].



При понижении температуры до -195°C димеризация прекращается. При нагревании в вакууме до 150°C (XIX) количество изомеризуется в несимметричный димер (XX), строение которого доказано ИК- и ЯМР-спектрами. В растворе при УФ-облучении с $\lambda=313$ нм оба димера легко переходят в исходный мономер (XVIII).

В кристалле (XVIII) при -196°C молекулы упакованы попарно по типу «голова — хвост». При повышении температуры структура становится разупорядоченной и в парамах молекул появляется ориентация «го-

³ Кристалл (XVI β) построен из двух симметрически независимых молекул, τ_0 — отклонение атома H_{β} от плоскости карбонильной группы; Δ_0 — угол $C(=O)H_{\beta}$.

лова — голова», что при межмолекулярных расстояниях, допускающих реакцию в твердой фазе, приводит к образованию димера (XIX). Понижение температуры до -195°C предотвращает разупорядочение и фотодимеризация не идет.

Молекула (XIX) имеет напряженное строение: нафтиловые фрагменты не совсем неплоские, валентные углы при пери-атомах углерода уменьшены до $113,2^{\circ}$, мостиковые связи C—C растянуты в среднем до 1,626 Å. Энергия напряжения молекулы (XIX), которую оценивали сравнением энталпии активации ΔH^{\ddagger} реакции (XIX) \rightarrow (XX) с энталпией диссоциации (XIX), составляет ~ 60 кДж/моль [37].

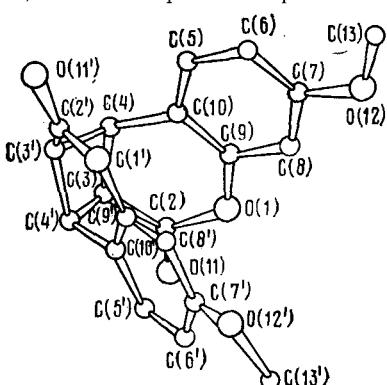


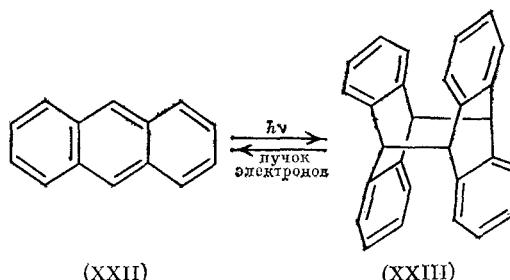
Рис. 4. Строение димера (XXI) 7-метоксикумарина;
 $\text{C}(3)\text{C}(4)\text{C}(3')\text{C}(4')$ — циклобутановое кольцо [17]

имеет *син*-строение (голова — хвост, рис. 4). Однако в кристалле мономера ориентация двойных связей соседних молекул, образующих угол 115° , топохимически неблагоприятна. Предполагается, что поворот молекул (XXI), необходимый для их приведения в реакционноспособное состояние, возможен на винтовых дислокациях кристалла (XXI). Фотостабильность недимеризующихся кристаллических производных кумарина обусловлена неблагоприятным взаимным расположением молекул в кристаллах [17], а не их особыми электронными или стерическими свойствами.

7. Производные антрацена

Реакции димеризации в твердой фазе, диссоциация димеров и процессы, предшествующие димеризации антрацена и его производных, изучены достаточно всесторонне. Исследования кристаллических структур производных антрацена до димеризации показали, что конечные продукты не всегда соответствуют соединениям, образование которых предсказывает топохимический механизм реакции. В связи с этим для моделирования процессов димеризации в ряде случаев необходимы расчеты возможных локальных перестроек упаковки (возникновения дефектов, дислокаций), ответственных за образование конечных продуктов.

При облучении антрацен (XXII)



димеризуется, причем кристаллическая структура моноклинной модификации (XXII) не удовлетворяет требованиям протекания топохимиче-

ской реакции [39]. Было высказано предположение, что удобная для димеризации взаимная ориентация молекул (XXII) может возникать на дефектах структуры. Расчет энергии сдвига одной половины кристалла относительно другой по плоскостям (001), (010), (010), (100) и (201) (атом-атомное приближение) показал [40], что легче всего должно происходить смещение вдоль плоскости (010), что соответствует направлению одной из наиболее часто обнаруживаемых в кристалле антрацена дислокаций [41]. Анализ изменяющихся при сдвигах межмолекулярных расстояний показал, что на границе раздела могут возникать локальные расположения молекул, выгодные для протекания димеризации. Однако, авторы работы [40] не учли изменения расположения молекул (релаксацию) вблизи дефекта, что привело к завышенным значениям энергий сдвигов и явно заниженным величинам межатомных расстояний.

В работе [42] проведена оценка стабильности точечных дефектов, возникающих на поверхности и в объеме кристалла (XXII) при удалении одной молекулы или замене пяти молекул в решетке более «свободно» расположенными четырьмя молекулами. Этот расчет, выполненный с учетом релаксации молекулярного окружения вокруг дефекта, показал, что такой дефект может быть термодинамически устойчив и благоприятен для последующей перестройки с участием возбужденных молекул.

Метастабильная триклиновая фаза антрацена (XXII) образуется при сжатии моноклинного кристалла в направлении, перпендикулярном базисной грани. Ее структура определена методом трансмиссионной электронной микроскопии и подтверждена расчетом упаковки молекул методом атом-атомных потенциалов. Оказалось, что в триклиновой структуре (XXII) атомы, взаимодействующие при димеризации, сближены по сравнению с моноклинной фазой (от 4,5 до 4,2 Å). Расчет возможной перестройки обеих модификаций при возбуждении их молекул [43] не обнаружил изменений, достаточных для топотактического образования димера. Следовательно, весьма вероятно протекание реакции на дефектах структуры.

Сходная картина наблюдается и для производных антрацена. Так, 1,5-дихлорантрацен в растворе при УФ-излучении превращается в смесь изомеров «голова — голова» (ГГ) и «голова — хвост» (ГХ) в соотношении 40 : 60 [32]. При твердофазной димеризации моноклинной формы образуется димер типа ГГ (реагирующие атомы соседних молекул находятся на расстоянии 4,05 Å) [30]. Кристаллическая структура триклиновой модификации, образующейся при димеризации смеси 80% изомера ГГ и 20% изомера ГХ, определена методом атом-атомных потенциалов [30]. Расстояние 4,0 Å между трансляционно связанными молекулами в этой структуре соответствует топохимическому механизму образования изомера ГГ. Изучение плоскостных или линейных дефектов показало, что симметрия данной решетки не позволяет найти такой сдвиг, который привел бы к образованию димера типа ГХ. Можно предположить, что в процессе кристаллизации часть молекул при вращении приобрела ориентацию, благоприятную для образования димера ГХ, т. е. появился точечный дефект. Из расчета энергии таких дефектов, под которой понимают разность энергий взаимодействия с окружением «дефектной» молекулы и молекулы в идеальной решетке, следует [44], что в триклиновой структуре она составляет ~ 4 кДж/моль, а в моноклинной ~ 100 кДж/моль. Эти различия объясняют легкость образования дефектов и возникновение двух димерных продуктов в триклиновой структуре.

В кристаллах 1,8-дихлор-9-метилантрацена (XXIV) [45] и 1,8-дихлор-10-метилантрацена (XXV) [30] в ходе димеризации образуются не обусловленные топохимической реакцией *цикло*-продукты. Для (XXIV) энергетический расчет [45] допускает возникновение плоских дефектов, «подготавливающих» образование *транс*-димеров. Моделирование и электронно-микроскопическое изучение дислокаций в кристалле (XXV) [46] позволило и в данном случае аналогичным образом объяснить образование димерных продуктов. Для антрацена и его производных как экспериментально, так и с использованием расчетных моделей, достаточно

подробно рассмотрены процессы образования эксимеров и перестройки, происходящие при этом в кристаллической решетке. Результаты работ, посвященных этим вопросам, обсуждаются в следующем разделе.

8. Эксимеры в кристаллах

Эксимеры впервые были обнаружены в концентрированных растворах пирена, которые при облучении проявляли необычные спектральные свойства по сравнению с разбавленными растворами [47]. Позднее эксимеры нашли и в кристаллах пирена [48]. Эксперимент показал, что эксимеры образуются во всем объеме, а не на дефектах структуры. При этом плоскости молекул почти полностью перекрываются в наибольшей степени и сближаются. Если такое перекрывание имеется уже в исходной кристаллической структуре, то образование эксимеров наиболее вероятно.

Для описания геометрии и спектральных характеристик эксимеров (эксимерная эмиссия) применяют различные расчетные модели [49—51]. Взаимодействия пары молекул в эксимере чаще всего оценивают полуэмпирическими квантовохимическими методами, а взаимодействия с окружением в кристалле — в атом-атомном приближении. Иногда для возбужденной молекулы задают другие параметры (в рамках атом-атомного приближения), характеризующие дисперсионные взаимодействия, которые изменяются в результате поляризации молекулы при возбуждении.

В свободном эксимере пирена плоскости молекул полностью перекрываются, причем расстояние между ними становится равным 3,2 Å. Для такого же сближения молекул в кристалле необходимо сдвинуть их на ~0,7 Å, что связано с преодолением энергетического барьера ~15—20 кДж/моль [50]. Аналогичные результаты получены и при расчете α -формы перилена [51].

Многие соединения, в кристаллах которых при облучении возникают эксимеры, склонны к реакциям фотодимеризации. Так как образование эксимера включает сближение двух молекул и увеличение перекрывания между их плоскостями, эксимер можно считать промежуточным продуктом димеризации. Это показано на примере ряда производных антрацена [51—53], для которых характерны три типа упаковок в кристалле: 1) «елочкой» без перекрывания плоскостей ближайших молекул — тип А (обе модификации антрацена); 2) стопочная с расположением «голова — голова» — тип В1 (9-циан-, 9-хлор-, 9,10-дихлор-, 9-карбоксиантрацен); 3) с парным расположением молекул «голова — хвост» — тип В2 (9-метил-, 9-амидоантрацен). В кристаллах типа А [52] наблюдается эмиссия только мономерного типа, в кристаллах типов В1 и В2 перекрывание плоскостей молекул существенно больше; в них образуются эксимеры и димеры, причем частоты при переходе к возбужденному состоянию в соединениях типа В2 изменяются сильнее.

Методом атом-атомных потенциалов [54] рассчитаны возможные изменения взаимного расположения молекул в кристаллах при появлении в них возбужденной молекулы для двух модификаций антрацена и его производных — 9-циано- (XXVI) и 9-метилантрацена (XXVII), относящихся к разным типам упаковок. При появлении возбужденной молекулы в кристалле (XXII) расположение окружающих ее молекул почти не изменяется, что согласуется с отсутствием эксимерной эмиссии. По-видимому, в объеме кристалла димеры не образуются, что не исключает димеризации на поверхности и дефектах [54]. В кристаллах (XXVI) возбужденная молекула сближается с одной из соседних молекул в стопке, а окружающие молекулы «стягиваются» к этой паре. Так как в данном случае продукты димеризации содержат только транс-димер (а не цис-димер, который соответствует топохимическому механизму), можно предположить, что энергия возбуждения цис-эксимеров переносится на де-

фекты структуры, где образуется *транс*-димер. В кристаллах (XXVII) (тип B2) возбужденная молекула заметно смещается к одной из молекул окружения, а расположение остальных окружающих молекул изменяется мало. Отсутствие стерических препятствий и антипараллельное направление дипольных моментов молекул, как и во второй модификации 9-хлорантрацена (также тип B2), допускают димеризацию во всем объеме кристалла [54].

Наиболее яркими примерами промежуточного образования эксимеров являются разложение и редимеризация в кристалле диантрацена (XXIII) [44]. Если монокристалл (XXIII) подвергнуть облучению с высокой энергией, часть молекул димера расщепляется на пары мономеров. Облучение низкоэнергетическим излучением приводит к эксимерной эмиссии и редимеризации молекул мономеров. Квантовый выход обоих процессов зависит от температуры. Таким образом, эксимерная эмиссия наряду с димеризацией выступает в качестве пути дезактивации эксимера.

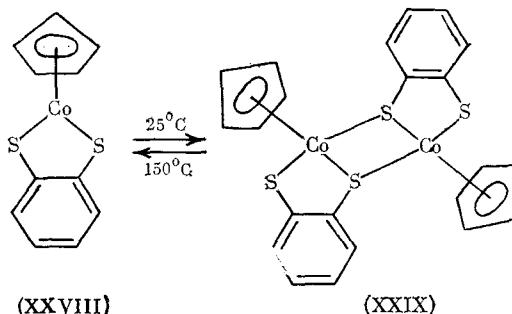
Проведенный в атом-атомном приближении расчет, моделирующий описанные выше процессы, показал [55], что образование кристаллов диантрацена с включенными в них парами молекул антрацена энергетически выгоднее возникновения кристаллов самого диантрацена из-за увеличения невалентных взаимодействий в парах молекул по сравнению с димером [55]. Не следует, по нашему мнению, придавать особый физический смысл полученным энергетическим различиям, однако ясно, что диссоциация димера не вызывает существенных стерических препятствий в решетке. Согласно расчету расположение пары молекул (XXII) в матрице диантрацена таково, что их плоскости перекрываются не полностью. Отсюда понятна необходимость энергетических затрат на преодоление некоторого барьера для образования эксимера или для редимеризации [55].

Эксимеры образуются также в кристаллах, построенных не из плоских ароматических молекул. Так, эксимерная эмиссия и фотодимеризация характерны для двух кристаллических форм 2,4-дихлор-3-метилстильбена [56]. В одной из модификаций со стопочным расположением молекул образуются *цик*-эксимеры и димеры симметрии *t*. В другой — с попарно сближенными молекулами — возникают *транс*-эксимеры и центросимметричные димеры. Таким образом, в данном случае структура димера определяется теми же особенностями упаковки кристалла, что и структура эксимера.

Образование эксимеров в кристалле, построенном из нежестких молекул (анalogичных упомянутым выше) — процесс более сложный, чем для жестких ароматических молекул. Согласно расчетам, фотодимеризация 1-(2,6-дихлорфенил)-4-фенилбутадиена сопровождается не только сближением, но и изменением конформации молекул [57, 58]. Показано, что эксимер можно получить двумя путями, предполагающими сближение с одной из двух соседних молекул в стопке, что требует примерно одинаковых энергетических затрат. В любом случае из результатов расчета с учетом релаксации молекул следует, что эксимер имеет несимметричное окружение. Выяснить реальный путь реакции димеризации можно, лишь установив рентгеноструктурным методом строение мономера и образующегося продукта. Для 1-(2,6-дихлорфенил)-4-фенилбутадиена расчет не исключает возникновения в кристалле не только возбужденных димеров, но и тримеров.

9. Циклопентадиенил(*o*-дитиобензол) кобальт

Пример редко встречающегося обратимого твердофазного процесса представляет димеризация циклопентадиенил(*o*-дитиобензол) кобальта (XXVIII) [48].



(XXVIII)

(XXIX)

В кристалле (XXVIII) молекулы расположены по типу «голова—хвост» и, хотя межмолекулярные расстояния $\text{Co}\dots\text{S}$ (4,702 и 4,325 (1) Å) достаточно велики, относительное расположение «тяжелых» атомов (Co и S) напоминает наблюдаемое в кристалле димера (XXIX). В ходе твердофазного перехода координация атома Co изменяется от «двухножечной» в (XXVIII) до «трехножечной» фортепианной табуретки в (XXIX); наклон плоскости $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -цикла к плоскости S—Co—S при переходе от (XXVIII) к (XXIX) изменяется на 45°. Если в (XXVIII) металлоцикл почти плоский (максимальное отклонение 0,02 Å), то в (XXIX) этот цикл изгибаются по линии S...S на 20,9°.

Твердофазная димеризация соединения (XXVIII) происходит в результате сближения его молекул (преимущественно в направлении оси *b*) и приводит к увеличению плотности кристалла на 6%. Ориентация осей в кристаллах (XXVIII) и (XXIX) (принадлежащих одной пространственной группе $P2_1/c$) не одинакова, и реакция происходит не топотактически. При 25°C димеризация протекает достаточно медленно из-за относительно большой «жесткости» поверхности потенциальной энергии кристалла. Кроме того, для развития реакции необходимы дефекты — центры зародышебразования. Скорость обратной реакции (XXIX) \rightarrow (XXVIII), которая зависит от размеров частиц, мала при температурах 150°C и быстро возрастает при более высоких температурах. Найденное по данным дифференциальной сканирующей калориметрии небольшое изменение энталпии мономеризации ($\Delta H = 18,9$ кДж/моль при 150—160°C) соответствует данным о наличии конформационного полиморфизма и недостаточно для протекания обратимой твердофазной реакции, несмотря на значительные перемещения атомов [48].

Рассмотренные примеры показывают, что сочетание эксперимента (рентгеноструктурные и спектральные методы) и расчета позволяет изучить разные стадии образования димеров в кристалле. Возможно, что в дальнейшем такой подход будет применен и к рассмотрению более сложных реакций в твердой фазе.

III. РЕДИМЕРИЗАЦИЯ

Процесс редимеризации в кристалле наиболее изучен для производных антрацена (см. также с. 1292). Показано, что *транс*-димер (XXX) 9-цианантрацена (XXXI), образующийся путем димеризации в твердой фазе при УФ-облучении [59], способен мономеризоваться в кристалле при термическом или фотохимическом инициировании [60], что придает этому обратимому процессу практическое значение, например, для обратимого поглощения солнечной энергии [61]. Исследование кристаллов методом дифференциальной сканирующей калориметрии выявило два экзотермических пика, из которых второй отвечает полной мономеризации, а первый (при 152°C) — гомогенному топотактическому фазовому переходу монокристалл \rightarrow монокристалл бесцветного триклинического кристалла (XXX) в желтый, также триклинический, кристалл (XXX'). Движущей силой этого полиморфного превращения служит частичная мо-

номеризация (примесь мономера (XXXI) в кристалле (XXX') составляет 8%) [60].

Пirimидины и их N-метилпроизводные димеризуются при УФ-облучении в твердой фазе по двойным связям в положениях 5, 6. В зависимости от расположения дигидропirimидиновых колец относительно образующегося при димеризации циклобутанового кольца возможны четыре стереоизомерные формы димера: *цик-син*, *цик-анти*, *транс-син* и *транс-анти* [62]. Определено строение десяти димеров всех четырех типов [63], среди них *цик-син*-форма, встречающаяся в ДНК [64], и два димера (*транс-анти-типа*) тимина и 1-метилтимина [65].

Димеры тимина расщепляются в растворе при УФ [66] или рентгеновском [67] облучении. Возможна также и твердофазная мономеризация при действии γ -излучения ^{60}Co на кристаллы всех четырех стереоизомеров димера N,N'-диметилтимина [68] или в ходе рентгеновской съемки

трех димеров *цик-син*-типа [69]. При рентгеноструктурном исследовании димера 1,1'-тритилен-производного тимила обнаружено $\sim 10\%$ мономерных молекул, включенных в кристалл димера [70]. О возможности мономеризации сообщили авторы исследования структуры димера 1,3-диметилтимила (резкое удлинение до 1,66 Å одной из межпиримидиновых связей), однако локализовать мономерные молекулы не удалось [71]. Третьим примером служит натриевая соль димера тимила, в кристалле которой найдены молекулы мономора [72].

Рассмотрим структуру *транс-анти*-димера 1-метилтимила (XXXII) [66]. В молекулах (XXXII), объединенных в кристалле в бесконечные цепи вдоль направления [110] водородными связями N(3)—H...O(2) (рис. 5), отсутствуют признаки стерической напряженности, обнаруженной в димерах *цик-син*-типа, также диссоциирующих в кристалле при рентгеновском облучении (стерическая напряженность проявляется в укороченных внутримолекулярных расстояниях между метильными группами при атомах C(5) и C(5') [70—72]). Тем не менее кристалл (XXXII) содержит $\sim 4\%$ молекул мономера, образовавшихся в результате твердофазной диссоциации при рентгеновском облучении в ходе структурного исследования. Этот результат подтверждает данные [64] о возможности твердофазной диссоциации при рентгеновском облучении ненапряженных стереоизомерных димеров диметилтимила.

IV. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Наибольшие успехи достигнуты в области топохимической твердофазной бездиффузионной полимеризации диацетиленов, протекающей путем 1,4-присоединения. Сообщения об этих процессах появились давно (потемнение кристаллов дигидрата диацетилендикарбоновой кислоты при освещении и рентгеновском облучении [73]), но наиболее важные результаты примерно 15 лет назад получили Бегнер [74—76] и Боман [77]. Второе важное направление — изучение твердофазных топохимических процессов полимеризации диолефинов. Исследования начались с сообщения о способности α -модификации 2,5-дистирилпиразина полимеризоваться в результате фотоиндуцированного [2+2]-поликлопропиоединения [78, 79], хотя сведения о возможности протекания этого процесса появились значительно раньше [80].

Известен ряд других систем, которые полимеризуются в кристалле при более или менее строгом топохимическом контроле [80]. По-

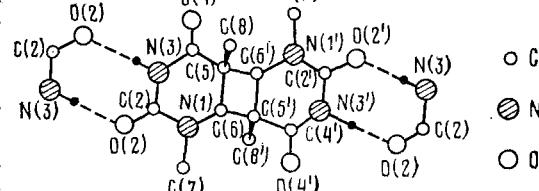


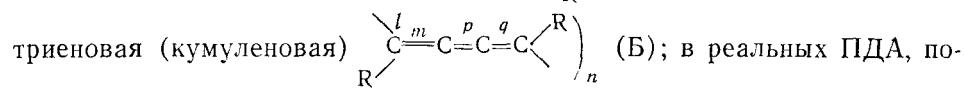
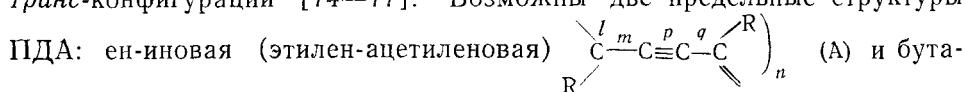
Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры (XXXII); пунктиром показаны H-связи N—H...O, объединяющие молекулы (XXXII) в бесконечные цепи вдоль направления [110] [66]

сравнению с первыми двумя (дикацетилены и диолефины) они имеют меньшее значение. Среди них прежде всего следует отметить циклические олигомеры формальдегида, способные к полимеризации с раскрытием цикла. Хотя обнаруживается четкая топотактическая взаимосвязь исходных и конечных продуктов этого процесса, он не является топохимическим. Подробно эта реакция рассмотрена в обзоре [80].

1. 1,4-Присоединение дикацетиленов

Твердофазная полимеризация дикацетиленов (ДА), позволяющая получать крупные монокристаллы полидикацетиленов (ПДА) — достаточно хорошо изученная реакция (см. обзоры [80—83]). Тем не менее, работы в этом направлении сохраняют актуальность, главным образом в связи с бурным развитием исследований в области проводящих органических систем.

Твердофазная полимеризация дикацетиленов $R-C\equiv C-C\equiv C-R$, которую инициируют либо нагреванием до температур ниже точки плавления, либо γ - или УФ-облучением, либо другими воздействиями, представляет собой поли-1,4-присоединение. Продукты этой реакции — ква-зиодномерные макромолекулы с сопряженным остовом в полностью транс-конфигурации [74—77]. Возможны две предельные структуры



лучаемых твердофазной полимеризацией ДА (табл. 2), обнаружены обе эти структуры, хотя преобладает (A) [78, 84—88].

Большое число работ посвящено исследованиям физико-химических свойств ПДА (см., например, [82]). Термостабильность ПДА может быть как низкой (XXXIII_п) разлагается при температурах не выше 70°С [89]), так и очень высокой (потери веса (XXXVII_п) составляют 2,5% при 300°С [90], (XXXV_п) стабилен до 300°С, а при 400°С потери веса не превышают 6,5%). При этом, если термостабильность (XXXVIII_п) объясняют упрочняющим действием замкнутых на полимерную цепь бис-фенилглутаровых цепочек, то термостабильность (XXXV_п) связана с устойчивостью карбазолильных заместителей (кроме того, для (XXXV_п) характерна высокая механическая прочность [82]).

Особый интерес вызывают электрофизические свойства ПДА. Остаявшись в обычных условиях изоляторами [91—95] (например, для (XXXIII_п) среднее значение проводимости $\sigma=10^{-15}$ (Ом·см)⁻¹ [82]), кристаллы ПДА проявляют анизотропию проводимости [81]. В то же время путем допирования кристаллов ДА иодом и последующей твердофазной полимеризацией под действием γ -излучения удается получить ПДА с металлическим блеском и $\sigma=10^{-4}$ (Ом·см)⁻¹ [93]. В [82, 94] исследована фотопроводимость ПДА. Величину наименее энергии оптического перехода (1,89 эВ) имеют кристаллы (XXXIII_п) [82]. Значительный гипсохромный сдвиг спектров фотопроводимости ПДА относительно спектров оптического поглощения согласуется с экситонным механизмом оптических переходов с минимальной энергией в ПДА [82].

Изучение структуры ПДА представляет особый интерес по двум причинам. Во-первых, полимеризация ДА возможна только под контролем решетки и не наблюдается в расплаве, газовой фазе или растворе [81]. Во-вторых, данные о структуре ПДА важны в связи с их сходством с полидикацетиленами — важным классом органических металлов, выяснение структуры которых (в особенности в допированных системах) достаточно сложно [95].

Помимо линейных дикацетиленов (XXXIX)—(LVII), изучена твердофазная полимеризация циклического ДА (LVIII) (табл. 3) с образованием полностью стереорегулярного полимера (XXXVIII_п), остав кото-

Основные структурные параметры ПДА, полученных твердофазной полимеризацией $R-C\equiv C-C\equiv C-R$

Таблица 2

Соединение	R	Структура	Длина связи, Å				Пространственная группа, направление цепи	Ссылки
			t	m	p	q		
(XXXIIIn)		(A)	1,356 (4)	1,428 (4)	1,191 (4)	1,428 (4)	$P2_1/c$, $Z=2/n$; цепь вдоль $b=4,910 (3)$ Å	[83]
(XXXIVn)		(A)	*	*	*	*	$P\bar{1}$, $Z=2/n$; цепь вдоль $c=4,91 (1)$ Å	[85]
(XXXVn)		(A)	1,33 (2)	1,44 (2)	1,21 (2)	1,44 (2)	$P2_1/c$, $Z = 2/n$; цепь вдоль $b = 4,907 (4)$ Å	[86]
(XXXVIIn)		(A)	1,36	1,41	1,21	1,42	$P\bar{1}$, $Z=1/n$; цепь вдоль $a=4,89 (1)$ Å	[87]
(XXXVIIIn)		(Б)	*	*	*	*	*	[86]
(XXXVIIIIn)		(Б)	1,42 (3)	1,38 (2)	1,29 (2)	1,38 (2)	$C2/c$, $Z = 8/n$; цепь вдоль $c = 9,69$ Å ***	[88]

* Данные в литературе отсутствуют. ** Мономерное звено имеет циклическое строение.

*** Период повторяемости полимерной цепи приблизительно в два раза больше, чем для (XXXIIIn)–(XXXVIIn) в связи с различным (*транс*-) расположением циклических заместителей относительно цепи ПДА.

Таблица 3

Основные данные о реакционной способности в твердофазной полимеризации и об упаковке молекул в кристаллах структурно изученных диацетиленов вида $R-C\equiv C-C\equiv C-R$ (смысл параметров S_1 , γ_1 и d_1 см. на рис. 6)

Соединение	R	Реакционная способность	Параметры взаимного расположения молекул ДА при их стопочной упаковке			Ссылки
			S_1 , Å	γ_1 , град	d_1 , Å	
(XXXIX)	$-CH_2OH$	+*	3,94** 3,54	41,4 53,4	4,77 5,34	[96]
(XL) ***	$R^1 = -CH_3$; $R^2 = -CH_2OH$	+*	3,71	49,6	4,87	[97]
(XLI)	$-(CH_3)_2-OH$	+	3,65	—	—	[98]
(XLII)	$-Ph$	—	4,69	50,9	6,04	[99]
(XLIII)		—	—	—	—	[100]
(XLIV)	$-CH_2-O-Ph$ ***	—	—	73	7,47	[101]
(XLV)	$-C(OH)Ph_2$	—	—	—	—	[102]
(XLVI)	$-CH_2-O-C(=O)-Ph$ ***	—	4,02 6,11	58,8 40	4,35 8,48	[103]
(XLVII)	$-CH_2-O-C(=O)-\text{phenyl}-O-C_6H_{11}$	+	—	—	—	[104]
(XLVIII)	$-CH_2-O-C(=O)-\text{phenyl}-O-C_6H_{13}$	—	—	—	—	[105]
(XLIX)	$-(CH_3)-O-C(=O)-NH-Ph$	—	—	—	—	[106]
(L) ****	$-CH_2-O-C(=O)-NH-\text{phenyl}-CH_3$	+	—	—	—	[107]
(LI)	$-(CH_2)_4-O-C(=O)-NH-Ph$	+	—	—	—	[106]
(LII)	$-CH_2-O-S(=O)(=O)-\text{phenyl}-CH_3$	+	—	44** 46	5,41	[108]
(LIII)	$-(CH_2)_4-O-S(=O)(=O)-\text{phenyl}-CH_3$	+	—	47,9	5,19	[85]
(LIV)	$-CH_2-O-S(=O)(=O)-\text{phenyl}-Cl$	—	—	67,0 4,962****	5,030	[109]

Таблица 3 (окончание)

Соединение	R	Реакцион- ная способность	Параметры взаимного расположения молекул ГА при их стопочной упаковке			Ссылки
			S_1 , Å	y_1 , град	d_2 , Å	
(LV)		—	—	90	5,977****	[110]
(LVI)		+*****	—	60	4,55	[111]
(LVII)		—	—	61,5	4,35	[111]
(LVIII)***		+*	—	46 90	4,93 5,42	[112]

* Неполная конверсия.

** В кристалле два типа межмолекулярных контактов с участием днацетиленовых фрагментов.

*** Несимметричный ДА вида $R^1-C\equiv C-C\equiv C-R^2$.

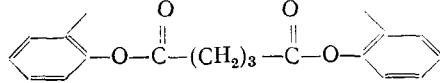
**** Исследованы две полиморфные модификации.

***** Межмолекулярное расстояние между потенциально реагирующими атомами.

***** Фазовый переход при полимеризации.

***** Циклический ДА.

рого перетянут циклообразующими *o,o*-бис-фенилглутаратными группами [90, 112, 113]:



Обнаружена способность к твердофазной полимеризации еще более сложного макроциклического ДА $[-(CH_2)_2-C\equiv C-C\equiv C-(CH_2)_2-]_4$ (LIX), который в результате 1,4-присоединения по всем четырем диацетиленовым группам превращается в упорядоченный полимер «цилиндрического» строения [114].

В [115] проанализированы условия получения крупных бездефектных кристаллов ПДА твердофазной полимеризацией ДА.

1. Барьер свободной энергии кооперативных перемещений молекул ДА, необходимых для их полимеризации, повышается (т. е. полимеризационная способность уменьшается) при увеличении необходимого для реакции смещения взаимодействующих молекул.

2. Полимерные молекулы должны быть способны к образованию твердых растворов в кристалле полимеризующейся матрицы при любых конверсиях (однофазная или гомогенная полимеризация).

3. Симметрия кристаллического окружения молекул мономера должна соответствовать симметрии окружения мономерного звена полимерной молекулы.

При варьировании условий реакции в ряде случаев удается способствовать однофазной полимеризации, в частности, путем наложения внешнего силового поля можно изменять симметрию кристалла мономера [115]. Однако, при полимеризации некоторых ДА образуются только

поликристаллические ПДА. Это происходит в тех случаях, когда зарождение новой фазы (твердофазную полимеризацию можно рассматривать как особый тип фазовых переходов) происходит на дефектах, поверхностях или примесях в кристалле мономера [81]. В принципе, и такие процессы могут привести к образованию крупных кристаллов ПДА (когда полимеризация и кристаллизация происходят одновременно). С другой стороны, топотаксия начальной и конечной фаз не обязательно свидетельствует о топохимическом характере твердофазного перехода [81].

Рассмотрим механизм роста цепи в матрице кристалла мономера. Предполагается следующая схема этого процесса: термическое (или радиационное) возбуждение сопряженных тройных связей с переходом к промежуточным продуктам дикарбенового типа, объединение дикарбенов с образованием двойных связей и рост макромолекулы за счет дальнейшего присоединения возбужденных молекул к карбеноподобному концу цепи [81]. Образование бирадикальных димерных, тримерных, тетрамерных и т. д. промежуточных соединений зафиксировано методами ЭПР [116—119] и оптической спектроскопии [120, 121] при изучении твердофазного перехода (LIII) \rightarrow (XXXIVп). Методом гель-проникающей хроматографии оценили наиболее вероятную длину цепи макромолекул ПДА в заполимеризованном кристалле (XXXIVп), которая составляет 1600 мономерных звеньев, когда полимеризация проводится при 7°C и 400 звеньев при —263°C. Различие связывают с разным механизмом роста полимерной цепи [85].

Условие наличия твердофазной реакционной способности (условие Шмидта [2, 10, 122]), распространенное в общем виде на случай полимеризации Каргиным и Кабановым [123], в применении к ДА сформулировали Вегнер (см., например, [80]) и Боман (см., например, [77]) на основе анализа кристаллической структуры активных и неактивных в отношении твердофазной полимеризации ДА. Это условие сводится к следующим ограничениям значений параметров S_1 и γ_1 , упаковки молекул ДА, образующих в кристаллах лестничные (стопочные) мотивы: $3,4 \leq S_1 \leq 4,0 \text{ \AA}$; $\gamma_1 \approx 45^\circ$ (см. рис. 6). В полимере $d_2 = 4,9(1) \text{ \AA}$, $\gamma_2 = 13,5^\circ$ [77, 80].

Скорости твердофазной полимеризации химически очень близких соединений (XLVII) и (XLVIII) резко различаются: (XLIV) превращается намного быстрее [104, 105]. В кристалле (XLIV) значения S_1 (3,36 Å) и γ_1 (42,4°) удовлетворяют условиям Вегнера — Бомана. В кристалле (XLVIII) выделяют два типа взаимного расположения

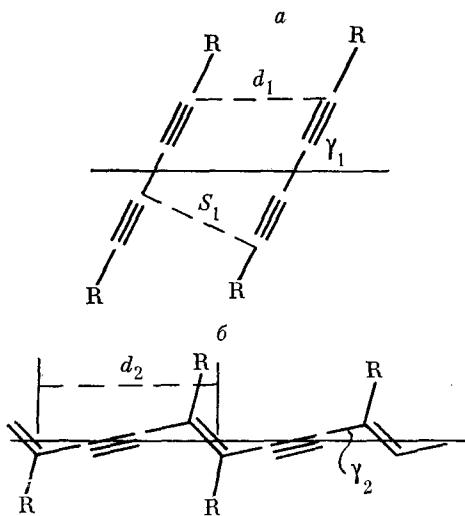


Рис. 6. Схема упаковки кристаллов ДА с лестничным расположением молекул (а) и строение (фрагмент) макромолекул ПДА, образующихся при полимеризации ДА по «ножничному» механизму (б) [77, 80]

молекул: δ -тип ($S_1 = 3,817 \text{ \AA}$, $\gamma_1 = 67,54^\circ$) и δ' -тип ($S_1 = 4,643 \text{ \AA}$, $\gamma_1 = 63,44^\circ$). В первом случае твердофазное взаимодействие существенно затруднено, а во втором — невозможно [104, 105].

Интересно, что для твердофазной реакции (LIII) \rightarrow (XXXIVп) обнаружено заметное нарушение «ножничного» механизма полимеризации ДА (рис. 6): центр тяжести диацетиленового фрагмента при полимеризации сдвигается на 0,97 Å [85]. Возможность такого смещения без нарушения структуры кристаллической решетки объясняется тем, что β -толуолсульфонатные группы занимают псевдоцентросимметричные по-

ложения в кристалле, т. е. сохраняют свои позиции при переходе к центросимметричному кристаллу (XXXIVп).

Исключением из ножничного механизма служит твердофазная полимеризация мономера (L) — единственного активного ДА, в кристалле которого диацетиленовые «стержни» не параллельны, а расположены под углом 72°. Необычен также твердофазный переход мономера (L) при действии паров диоксана в очень быстро полимеризующуюся модификацию, содержащую кристаллизационный диоксан [106].

2. Полимеризация олефинов

Топохимически контролируемая твердофазная полимеризация за прошедшие годы нашла ряд применений. В работах [9, 124—126] сообщено о синтезе из ахиральных предшественников хиральных полимеров, представляющих собой новые материалы для оптических устройств [127]. Авторы работы [128] открыли реакции при экстремально низких температурах, скорость которых от температуры не зависит. Однако механизм топохимической полимеризации пока не выяснен. В частности, неясно, управляет ли кристаллическая структура мономера всеми или только некоторыми из трех основных процессов: инициированием полимеризации, развитием полимерной цепи и кристаллизацией. Недостаточно исследована роль микроструктуры, в частности, несовершенств кристалла мономера. Обсуждению этих вопросов по результатам рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии посвящен обзор [129]. В нем рассмотрены кристаллографические данные для пар мономер — полимер и кристаллических структур для 11 диолефиновых мономеров.

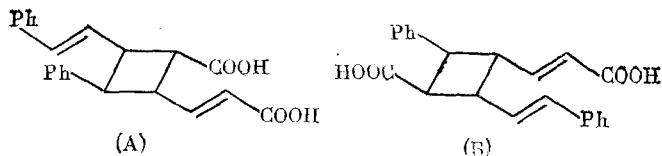
Основной вывод заключается в том, что принцип топохимического контроля, сформулированный Шмидтом [2], играет решающую роль и в четырехцентровой полимеризации диолефинов. В отличие от диацетиленов, многие диолефины доступны для рентгеноструктурного исследования как в мономерном, так и в полимерном состояниях [77, 130], что позволяет определить топотактическую взаимосвязь между исходной фазой и продуктом полимеризации [5]. Выявлены три типа систем: а) все три кристаллографические оси кристаллов полимера и мономера совпадают (разница объемов элементарных ячеек невелика); б) совпадают направления только одной оси вдоль полимерной цепи; в) направления всех трех осей не совпадают. Полимеризация приводит к небольшому изменению объема ячейки, поэтому, хотя во всех изученных системах изменения параметров элементарной ячейки довольно существенны (до 13% в случае 2,5-дистирилпиразина (LIX), изменение объема элементарной ячейки мало (для (LIX) меньше 2%) [129]. Пространственная группа кристалла мономера, как правило, сохраняется при полимеризации. Твердофазная полимеризация диолефинов всегда протекает при топохимическом контроле, но напряжения, вызываемые этим процессом в решетке исходного соединения, во всех изученных случаях приводят к разрушению монокристалла мономера и образованию поликристаллического продукта [129].

Роль жесткой решетки в процессе твердофазной полимеризации подтверждают данные о превращении диэтилового эфира *n*-фенилен-бисакриловой кислоты (LX), полимеризующаяся центросимметричная полиморфная модификация которой имеет точку плавления 96°C. После облучения кристаллов (LX) при температурах вблизи точки плавления образуется аморфный олигомер; если же проводить процесс при ~0°C, то можно получить кристаллический полимер [131]. Таким образом, даже если первоначальные стадии реакции проходят в кристаллической решетке мономера, топохимический контроль над последующими стадиями реакции теряется, если выделяемая тепловая энергия сравнима с энергией кристаллической решетки [129].

Аморфные олигомеры появляются при твердофазном превращении диолефинов в тех случаях, когда трансляционно связанные молекулы

реагируют топохимически с образованием циклобутановых колец симметрии *m*. Однако первичные продукты — *V*-образные димеры — настолько нарушают исходную кристаллическую решетку, что расстояние между реагирующими двойными связями становится слишком большим. Иными словами, решетка мономера нарушается на стадии димеризации, а последующее образование аморфного олигомера не подчиняется каким-либо закономерностям [130, 131]. Найдено, что так протекает твердофазная олигомеризация диметилового эфира 4-(2-карбоксивинил)- α -цианокоричной кислоты (LXI) [132]. Молекулы в кристалле (LXI) упакованы в стопки вдоль оси $c=3,956(1)$ Å, в отличие от кристаллов фотодиолефинов, где период решетки вдоль стопок, образованных молекулами, смещеными на $1/2$ длины молекулы, составляет ~ 7 Å [133]. Таким образом, трансляция *c* в кристалле (LXI) отвечает кратчайшему расстоянию между активными двойными связями, близкому к найденному в фотополимеризующихся кристаллах (в среднем 3,94 Å) [132] и отличающемуся от расстояния в фотостабильных кристаллах (например, 4,187 и 4,369 Å [15]). Следующее по величине расстояние между двойными связями молекул разных стопок в кристалле (LXI) превышает 5 Å. По-видимому, молекулы (LXI) взаимодействуют в стопках с образованием циклобутановых производных с зеркальной симметрией. Такая реакция нарушает упорядоченное расположение молекул в остальной части кристалла мономера, поэтому образуется только аморфный олигомер [132].

В [134] исследованы геометрические условия твердофазной реакционной способности в кристаллах двух нецентросимметричных диолефинов: 5-фенилпента-2,5-диеновой кислоты (LXII) и 1,5-дифенилпента-2,4-диен-1-она (LXIII), из которых первый проявляет твердофазную активность. В кристалле (LXII) молекулы объединены водородными связями O—H...O в димеры, длинные оси которых приблизительно параллельны направлению [014]. Димеры, в свою очередь, объединены в широкие ленты. Расстояния между приблизительно параллельными двойными связями (4,07 и 4,42 Å) благоприятны для образования димера типа (А) при облучении кристаллов (LXII) [135].



Угол между взаимодействующими двойными связями, равный 28°, может быть уменьшен за счет теплового движения. В кристалле (LXII) можно также выделить пары молекул, в которых взаимная ориентация двойных связей способствует преимущественному получению димеров (Б) [135]. Однако в этом случае расстояние между двойными связями (4,56 и 4,62 Å) несколько больше, чем в фотополимеризующихся кристаллах [2]. С другой стороны, можно выделить такие пары молекул, в которых расстояние между двойными связями хотя и допускает взаимодействие (3,60 и 4,46 Å), однако их расположение под углом 87°, по мнению авторов [135], исключает возможность превращения в этом направлении.

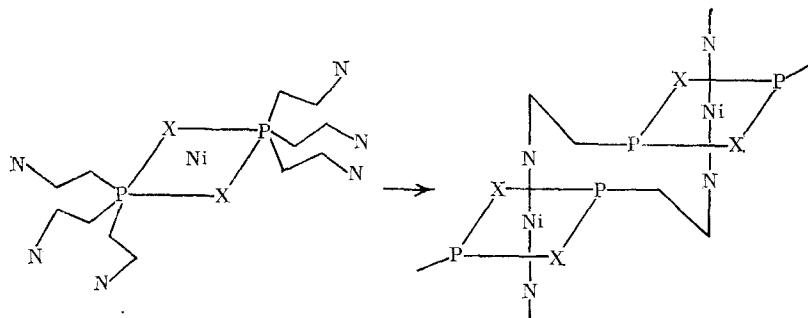
В кристалле (LXIII) двойные связи соседних накладывающихся молекул не сближены и не параллельны в отличие, например, от фотополимеризующихся кристаллов *транс*-коричной кислоты [136] и дифенилового эфира *n*-фенилендиакриловой кислоты [134]. Промежуток 5,31 Å между ближайшими параллельными связями C(4)...C(5) намного превышает 4 Å, т. е. расстояние, необходимое для димеризации [2].

На примере модельных кристаллов этилена [137—140] и формальдегида [141] сделана попытка интерпретации процесса твердофазной полимеризации. С использованием квантовохимических методов и мето-

да атом-атомных потенциалов проведены расчеты отдельных участков поверхности потенциальной энергии, которые позволили предположить, что зародыши полимерной цепи располагаются в неравновесных положениях между узлами кристаллической решетки; рост цепи происходит путем перемещения зародыша цепи в кристалле, которое не требует заметных затрат энергии. К сожалению, в упомянутых работах не рассмотрен альтернативный дислокационный механизм процесса.

3. Термическая полимеризация комплексов NiHal_2L_2

Красные квадратные мономерные комплексы NiHal_2L_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}$; Br ; $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$) при стоянии превращаются в полимеры $(\text{NiHal}_2\text{L}_2)_x$ синего цвета с октаэдрической координацией атома Ni [142].



В полимеризации участвует только одна из трех цианоэтильных групп каждого лиганда L. Для комплекса NiBr_2L_2 на основании рентгеноструктурного исследования мономера, полимера (его кристаллы выращены в растворе), а также частично заполимеризованных кристаллов мономера установлено, что при полимеризации объем элементарной ячейки изменяется незначительно (2459 и 2467 Å³ для мономера и полимера соответственно), а длина периода решетки с практически не изменяется (8,49 и 8,50 Å) [142]. Реакция представляет собой гетерогенный процесс, причем мономер и полимер не изоморфны. Определена топотактическая взаимосвязь кристаллических решеток мономера и полимера, а также кристаллографическое направление роста полимерной цепи ([101]). Доказана идентичность полимеров, полученных полимеризацией в кристалле и в растворе [142, 143].

Меньшую реакционную способность проявляет мономер NiCl_2L_2 . Для образующегося полимера характерна термическая деполимеризация перед плавлением. Объем элементарной ячейки мономера меньше, чем полимера (соответственно 2386 и 2402 Å³). Изменения периодов идентичности решетки несколько больше, чем в случае Br-комплекса. Кроме того, для кристаллов NiCl_2L_2 обнаружено не одно направление роста полимерной цепи, как в NiBr_2L_2 , а два — [101] и [10̄1], что приводит к различной ориентации макромолекул полимера в образующемся кристалле [142].

Направления роста макромолекул в допированном $\text{NiBr}_{1,84}\text{I}_{0,16}\text{L}_2$ ([201]) и исходном кристаллах NiBr_2L_2 различаются. Это различие связывают [142], в частности, с характером расположения атомов донора и с вносимыми ими дефектами приблизительно в плоскостях, перпендикулярных направлению [201].

Комpleксы $\text{Ni}(\text{SCN})_2\text{L}_2$, $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{L}_2$ и NiI_2L_2 не полимеризуются ни в твердой фазе, ни в растворе. В то же время кристаллы $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{L}_2$ проявляют другие интересные свойства: конформационный полиморфизм и способность к мартенситоподобным фазовым переходам [142].

V. АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Топохимически контролируемые реакции открывают новые возможности для асимметрического синтеза, часто с количественным выходом и в «удобных для управления» системах [9, 125, 144]. Более того, иногда оптически активные соединения могут быть получены в результате кристаллизации растворов ахиральных исходных веществ и последующей твердофазной реакции без какого-либо внешнего асимметричного влияния [124, 126]. Исследования в этом направлении, справедливо называемом «абсолютный асимметрический синтез», смогут приблизить нас к решению более общего вопроса о возникновении и распространении оптически активных соединений в биологических системах [124].

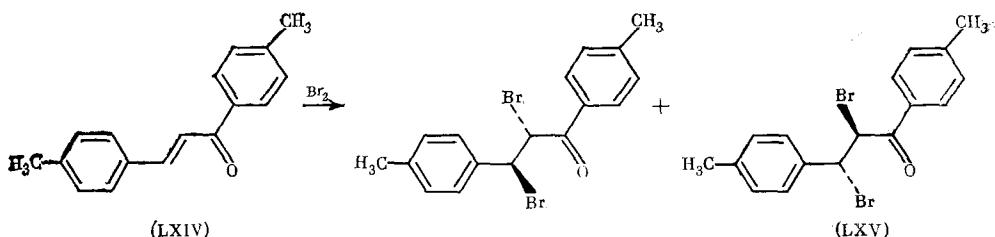
Асимметрический синтез в кристалле включает два аспекта: получение хиральных кристаллов и проведение топохимически контролируемых твердофазных реакций с образованием хиральных продуктов. Уже сам процесс кристаллизации можно рассматривать как простейшую форму реакции, поскольку в растворе или расплаве молекулы обычно принимают бесконечное число конформаций, а при кристаллизации — обычно одну или (реже) две. Таким образом, асимметрическая индукция завершается уже на стадии кристаллизации в хиральной структуре; остается только перевести эту хиральность в конфигурационно более стабильную форму путем твердофазной реакции [9].

Для систематического изучения твердофазного асимметрического синтеза необходимы хиральные кристаллические структуры с определенными меж- и внутримолекулярными характеристиками. Эта проблема — часть более общей проблемы «инженерии» кристаллической структуры — пока не имеет общего решения, и работы в этом направлении часто оказываются эвристическими.

Известен ряд простых качественных способов получения оптически активных продуктов в результате твердофазных реакций. Так, например, карбоновые кислоты и их первичные и вторичные амиды склонны к образованию центросимметричных водородно-связанных димеров, т. е. кристаллизуются в центросимметричных ахиральных пространственных группах [146, 147]. Если же молекула содержит вторую функциональную группировку, образующую водородные связи ($-\text{OH}$, NH , $\text{S}=\text{O}$ и т. д.), то вместо центросимметричных димеров в кристалле возникают спиральные цепи, что повышает вероятность образования кристаллов с хиральной структурой [148, 149]. К кристаллизации в хиральных пространственных группах склонны молекулы с собственной симметрией C_2 [150] и, особенно, C_3 [9]. Для конструирования хиральных кристаллических матриц удобно использовать клатраты, например, мочевины и три- α -тимотида, образующие хиральные кристаллы с включенными ахиральными молекулами «гостя» [151]. В настоящее время наиболее надежным способом получения хиральной структуры считают введение в молекулу стабильных хиральных групп [8].

Вначале рассмотрим ахиральное или быстро рацемизующееся молекулы, которые кристаллизуются в хиральные кристаллы. Если инверсия конфигурации происходит быстрее кристаллизации, то возможно образование неравных количеств энантиоморфных кристаллов с избытком одного из энантиомеров. Иногда удается получить все вещество в виде одного энантиоморфного гомохирального кристалла [152, 156]. Второй случай — когда хиральность кристалла определяется молекуллярной хиральностью. Асимметрический синтез в таких системах можно проводить в поликристаллических образцах, так как асимметрическая индукция зависит не только от хиральности молекул, но и от хиральности окружения в кристалле.

Первое экспериментальное подтверждение возможности твердофазного асимметрического синтеза — взаимодействие хирального монокристалла 4,4'-диметилхалкона с газообразным (или жидким) бромом [157].

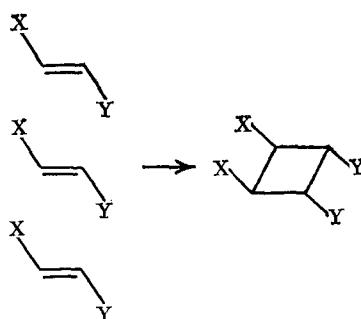


Выбор именно этой системы был сделан на основе полученных ранее данных о реакциях газ — кристалл и кристаллографических исследований олефиновых систем: 1,2-несимметрично замещенные кристаллические транс-олефины взаимодействуют с парами брома и образуют за счет анти-присоединения эритродибромиды [158]. Халконы (α,β -ненасыщенные кетоны) способны к образованию хиральных кристаллов, поскольку их молекулы принимают в кристаллическом состоянии сильно скрученные конформации (т. е. отклонение от ахиальной плоской конформации велико) [159].

Действительно, оказалось, что молекулы соединения (LXIV), кристаллизующегося в хиральной пространственной группе $P2_12_12_1$, в кристалле имеют существенно неплоское строение [160]. При обработке измельченных (для увеличения площади экспонируемой поверхности) кристаллов (LXIV) парами брома образуется дигромид (LXV) при избытке одного из энантиомеров. Оптический выход колебается от 6 до 25% [9, 157]. Определение абсолютной конфигурации (LXIV) [161] дало возможность связать конфигурацию исходной молекулы в данном монокристалле с конфигурацией продукта (LXV), полученного в избытке бромированием этого монокристалла.

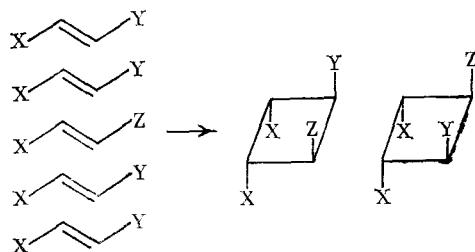
Необходимо подчеркнуть, что оптический выход этих реакций газ — кристалл зависит от степени отклонения конформации молекулы от плоской. Это подтверждается образованием рацемического дигромида при взаимодействии брома с 4-метоксихалконом (LXVI) [9]. В данном случае, хотя кристалл (LXVI) хиран, молекулы в нем меньше отклоняются от планарности, чем в кристалле (LXIV). Исследования химических свойств и структуры соединений, участвующих в реакциях присоединения брома к рацемическим и разделенным на энантиомеры кристаллическим циннамоил- и (σ -хлор-циннамоил) аланинам, также подтверждают, что конформация молекулы — основной фактор, определяющий течение этих реакций [9]. Оптически активные дигалогениды получают также присоединением к (LXIV) хлора или брома в виде моногалогенпроизводных [9].

Рассмотрим более подробно механизм твердофазных химических реакций в кристаллах олефинов. При облучении хирального кристаллического олефина, молекулы которого разделены расстоянием $\sim 4 \text{ \AA}$ (β -структура), образуются цикlobутановые димеры симметрии m .



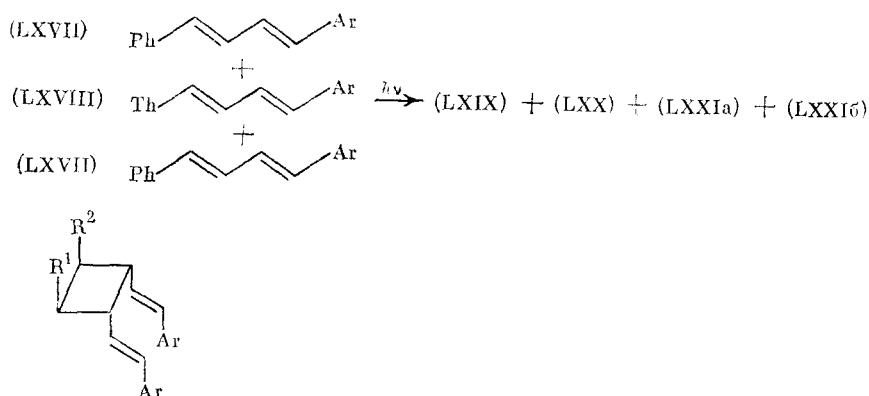
Для нарушения зеркальной симметрии в решетку «хозяина» можно ввести подходящие молекулы «гостя». При достаточном соответствии геометрии молекул обоих компонентов (твердые растворы, смешанные кри-

сталлы) кроме двух «гомодимеров», при облучении образуются также два энантиомерных «гетеродимера», что позволяет использовать эти системы в асимметрическом синтезе [9].



Для проверки этих предположений применяют фенилзамещенные олефины (стильбены, 1,4-диарилбутадиены), которые образуют хиральные структуры. Замечено, что необходимое межмолекулярное расстояние $\sim 4 \text{ \AA}$ достигается введением в молекулы двух Cl-заместителей [3]. Известно также, что тиенил- и фенилпроизводные часто образуют смешанные кристаллы [162, 164]. Кроме того, установлена способность тиофенового кольца к селективному возбуждению в таких смешанных кристаллах [165].

Если кристаллы 1-фенил-4-арилбутадиенов (LXVII) и 1-тиенил-4-арилбутадиенов (LXVIII) при облучении превращаются в ахиральные циклобутановые димеры ((LXIX) и (LXX) соответственно), имеющие симметрию *m*, то в смешанном кристалле (LXVII) + (LXVIII) кроме мезо-гомодимеров (LXIX) и (LXX) образуются также энантиомерные гетеродимеры (LXXIa) и (LXXIb).



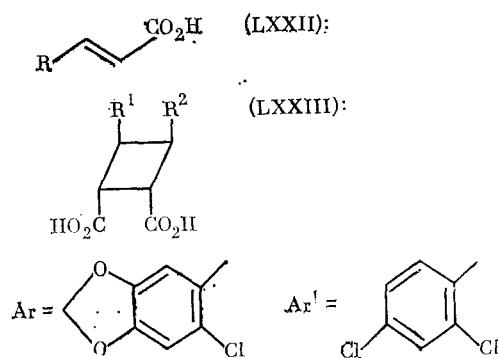
С точки зрения выяснения влияния хиральности структуры кристалла на соотношение энантиомеров (LXXI) важно селективно возбуждать тиенилбутадиены, которые поглощают в области больших длин волн, чем молекулы фенилпроизводных. При малых соотношениях концентраций тиенил- и фенилпроизводных селективное возбуждение тиенильного компонента подавляет образование ахиральных димеров (LXIX) и (LXX).

При использовании светофильтра облучение на 400 нм смешанных кристаллов, содержащих 15% (LXVIII) и 85% (LXVII) приводит к высокому выходу гетеродимеров; фильтр уменьшает поглощение фенилпроизводным, что предотвращает образование (LXIX), а гомогенное распределение тиенильного мономера (LXVIII) в смешанном кристалле ингибирует образование гомодимера (LXX). При облучении крупных гомохиральных монокристаллов получают оптически активный димер [57]. В одних кристаллах образуются правоворотящие, в других — левовращающие гетеродимеры; оптический выход этих реакций составляет $\sim 70\%$. Облучение с более короткой длиной волны ($\lambda < 350 \text{ nm}$) при-

водит к снижению оптического выхода, что можно было предвидеть, если допустить возможность поглощения фенильными фрагментами. Этот результат подтверждает предпочтительное распространение реакции в стопках с расстоянием между активными двойными связями, равным 4 Å.

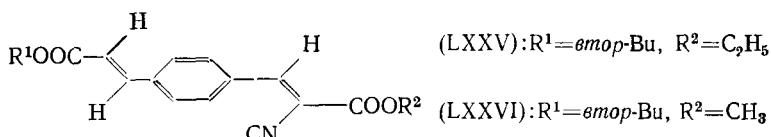
Оптический выход реакции в смешанном кристалле с соотношением (LXVII) : (LXVIII) ~ 72 : 28 [166] определяется скоростью возбуждения тиенильного производного (LXVIII). Хотя трансляционная симметрия кристалла нарушена замещением фенила на тиенил, степень этого нарушения, как следует из рентгеноструктурных данных, невелика, а межмолекулярные расстояния между олефиновыми группами вдоль трансляции, равной ~4 Å, почти одинаковы. Поэтому фотовозбуждение тиенильных групп должно приводить к получению одинаковых количеств энантиомеров (LXXIa) и (LXXIb). Однако тиофеновый фрагмент при возбуждении деформируется, и возникающее при этом различие взаимодействия фотовозбужденного соединения (LXVIII) с двумя ближайшими соседями вызывает появление двух диастереомерных переходных состояний, что объясняет наблюдаемую асимметричность синтеза.

В работе [167] исследована твердофазная активность аллоксиарomaticских Cl-производных олефинов, также образующих β-структуры. Так, например, из замещенных коричных кислот (LXXIIa) и (LXXIIb), кристаллизующихся с образованием β-структуры, при облучении с $\lambda \approx 350$ нм в результате топохимической твердофазной димеризации можно получить β-труксиновые кислоты (LXXIIIa) и (LXXIIIb) (с максимальным выходом 70 и 90% соответственно), причем (LXXIIIb) димеризуется значительно медленнее [168].



В смешанном кристалле (LXXIV), в состав которого входят соединения (LXXIII) и (LXXII) (соотношение 1 : 2) при димеризации образуются циклобутановые производные уже трех типов (LXXIIIa), (LXXIIIb) и хиральный (LXXIIIb'). Соотношение этих продуктов реакции (4 : 1 : 4) согласуется со статистическим распределением молекул (LXXIIa) и (LXXIIb) в стопках кристалла (LXXIV).

Другой путь асимметрического синтеза (см. с. 1301, хиральность кристалла определяется хиральностью молекулы кристаллизующегося вещества) требует, чтобы молекулы, имеющие два разных оптически активных центра, упаковывались в хиральном кристалле в стопки определенным образом — неэквивалентные двойные связи должны находиться в благоприятном расположении (требуется параллельность и расстояние центр — центр ~4 Å) для фотоциклоприсоединения с образованием только одного из двух возможных энантиомеров. Среди большого числа исследованных соединений были выбраны бензол-1,4-диакрилаты (например, (LXXV) и (LXXVI)), так как известна способность этих симметрично дизамещенных соединений к фотополимеризации [169, 170], а хиральные втор-бутильные группы могут индуцировать образование хиральных кристаллов, а затем легко их удалить из выделенного продукта:



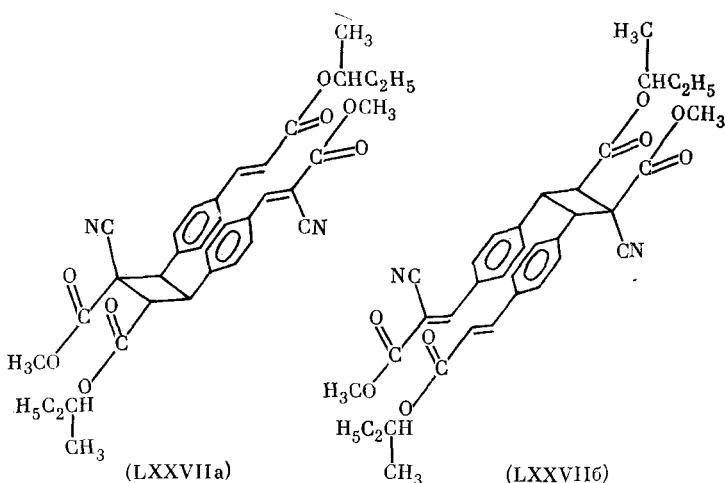
Кроме того, *втор*-бутильные группы обеспечивают взаимное расположение реагирующих двойных связей на расстоянии 4 Å, а нитрильные группы обуславливают хиральность продукта после удаления эфирных групп.

Два энантиомера (LXXXV) — (*S*)-(+) и (*R*)-(—) — кристаллизуются в двух возможных диастереомерных мотивах *A* и *Ā* [144]. Реакции в этих кристаллах приводят к образованию циклобутановых димеров, тримеров и олигомеров с одинаковым окружением циклов C_4 , но с противоположной хиральностью. Абсолютная конфигурация молекул в кристалле мономера установлена рентгеноструктурным исследованием, а конфигурации димера, тримера и олигомеров — по конфигурации молекул реагирующего кристалла.

упаковывающего кристалла.

Упаковка молекул в кристалле (LXXV) согласуется с рассмотренной выше схемой синтеза. Двойные связи соседних трансляционно связанных молекул отстоят друг от друга на 4,04 Å. Если исходить из оптически чистого (S)-(+)-энантиомера (LXXV), то абсолютная конфигурация продуктов его превращения будет 1S, 2S, 3S и 4S. По требованиям упаковки исходного энантиомера при топохимическом контроле возможно образование только одного диастереомера димера, тримера и олигомеров. Поскольку заранее энергетическое различие структур A и \bar{A} неизвестно, необходимо независимое определение диастереомерного выхода продуктов. Для этого были специально синтезированы диастереомеры типа \bar{A} и показано, что они в реакционной смеси отсутствуют. В рацемате димеризующиеся хромофорные группы расположены так же, как в энантиомерном кристалле.

В качестве второго примера асимметрической индукции в энантиомерно чистом мономере рассмотрим фотохимическую реакцию в кристалле (LXXVI) (пространственная группа $P2_1$) [144]. Энантиомер (LXXVI) диморфен: α -форма устойчива к освещению, тогда как при облучении (*S*)-(+)-мономера в виде β -формы ($[\alpha]_D = +23^\circ$) в результате топохимической реакции получают димер с $[\alpha]_D = +12^\circ$ и структурой (LXXVII).



Исходя из особенностей упаковки в кристалле (LXXVI), можно ожидать образования обоих диастереомеров — (LXXVIIа) и (LXXVIIб).

Из рассмотренных примеров следует, что наличие или отсутствие заметной асимметрической индукции обусловлено хиральным окружением

ем реакционного центра в кристалле, а не влиянием хиральных *втор*-бутильных групп. Количественный диастереомерный выход может быть достигнут при полимеризации даже поликристаллических образцов (LXXV) низкой оптической чистоты [144]. Предельный случай — рацемическая смесь, изоморфная чистому энантиомеру, но построенная из кристаллов противоположной хиральности. При определенных условиях можно ожидать получения продукта преимущественно одной хиральности и действительно, в ряде экспериментов [126, 172] облучением крупных кристаллов рацемического состава достигнуто удельное вращение до 30°.

Эти соображения могут быть распространены на любые ахиральные соединения класса несимметрично замещенных диенов, кристаллизующихся в той же хиральной структуре, что и (LXXV). Абсолютная конфигурация продуктов должна изменяться в зависимости от того, какая из изоэнергетических энантиомерных структур образуется при кристаллизации. Абсолютная конфигурация продукта превращения энантиомерно обогащенного мономера (LXXV) диктуется хиральностью избыточных *втор*-бутильных групп. Поскольку возможно образование твердых растворов энантиомеров, предполагается [144], что исследованную систему можно использовать в качестве твердой матрицы для индукции кристаллизации в хиральной структуре других соединений этого класса.

При облучении раствора 1,6-ди-транс-циннамата (+)-2,3 : 4,5-ди-О-метилен-D-маннитола (LXXVIII) за счет циклоприсоединения образуются изомерные производные циклобутана, которые могут быть переведены при обработке метанолом в стереоизомерные труксиновые эфиры. При облучении кристалла (LXXVIII) происходит только межмолекулярное циклоприсоединение и образуются димеры, тримеры, тетрамеры, пентамеры и высшие олигомеры с α -труксилатным циклобутановым звеном [173, 174].

Молекула (LXXVIII) имеет симметрию, близкую к C_2 , а центр тяжести молекулы смещен на 0,3 Å относительно центра тяжести бицикла [174]. Расстояние 3,98 Å между центрами тяжести параллельных двойных связей C(13)—C(14) и C(17)—C(18) молекул, связанных трансляцией *b*, указывает на выполнение для кристалла (LXXVIII) условия топохимической реакционной способности [2].

Между вытянутыми вдоль оси *b* молекулами в кристалле (LXXVIII) нет расстояний, допускающих взаимодействие. Это означает, что твердофазная олигомеризация (LXXVIII) должна приводить к получению линейных продуктов [174].

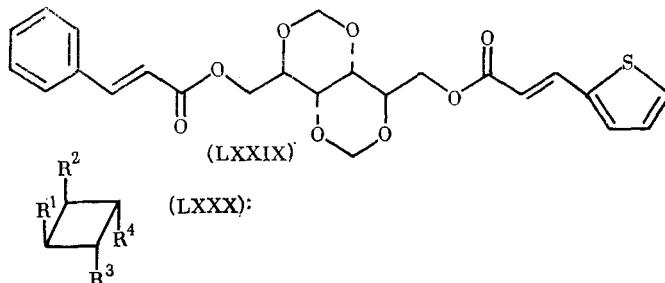
До проведения исследования [174] твердофазную ди- и олигомеризацию наблюдали только для молекул, в которых две активные олефиновые группы разделены либо строго, либо приблизительно плоскими ароматическими, эфирными или амидными группами, а также короткими алифатическими цепочками [144, 175, 176]. Такие объемистые группы как тетраокса-*цис*-декалиновая в (LXXVIII) ранее не использовали в качестве «спайсеров» (разделителей) между реакционными центрами твердофазной олигомеризации, так же как не были известны примеры наличия между двумя реакционноспособными группами 11 ковалентных связей (расстояние 13,6 Å между центрами активных двойных связей). Твердофазная активность (LXXVIII) показывает, что фотоолигомеризация возможна при значительно большем числе «спайсеров», чем предполагалось ранее. Однако предсказать соблюдение условий наличия твердофазной активности сложно: из шести производных D-маннитола с концевыми циннаматными группами активным оказался только (LXXVIII) [175].

Из продуктов твердофазной фотоолигомеризации (LXXVIII) хроматографически выделены олигомеры (вплоть до октамеров). Распределение олигомеров зависит от продолжительности обработки: кратковременное облучение способствует образованию димера и коротких олигомеров, а при увеличении длительности экспозиции появляются нерастворимые продукты, которые содержат (по хроматографическим дан-

ным) десять и более мономерных звеньев [174]. Есть данные о дальнейшем внутримолекулярном фотоциклоприсоединении в растворе олигомеров с пятью и более мономерными звеньями [174, 177, 178].

В отличие от кристалла, где молекулы (LXXVIII) имеют лишь приблизительную симметрию C_2 , в растворе, по данным ЯМР, этот тип симметрии для них характерен и циннаматные группы структурно эквивалентны. Твердофазная фотоолигомеризация усиливает асимметрию, и сигналы циннаматных групп в спектрах ЯМР олигомеров различаются [174].

Для изучения твердофазного асимметрического синтеза предпринята попытка проведения фотоолигомеризации соединения (LXXIX), предположительно изоструктурного соединению (LXXVIII) [57].



В зависимости от взаимного расположения молекул в кристалле (LXXIX) можно было ожидать образования либо энантиомерно чистого олигомера (LXXXa) или (LXXXb) (если структура (LXXIX) полностью упорядочена), либо рацемата (LXXa) + (LXXXb) и ахирального продукта (LXXXb) (при статистической ориентации молекул (LXXIX)). Однако кристаллы (LXXIX), хотя и проявили твердофазную активность, оказались неизоструктурными (LXXVIII), а продукты превращения (LXXVIII) и (LXXIX) различались. Дальнейшие работы продолжаются в направлении изучения твердофазных растворов (LXXVIII) и (LXXIX) [174].

Рацемические производные антрацена часто кристаллизуются с образованием плотно упакованных энантиомерных пар молекул, проявляющих характеристическую эксимерную эмиссию и вступающих в быструю фотодимеризацию. Кристаллы индивидуальных энантиомеров имеют совершенно иную упаковку, также проявляют характеристическую мономерную эмиссию и стабильны по отношению к действию света. Этерификация частично разделенной на оптические антиподы 9-антрениновой кислоты 1-арилэтанолом позволяет получить смесь рацемических и хиральных кристаллов. При облучении димер образуется исключительно из рацемических кристаллов. Экстракцией гексаном непрореагировавший растворимый хиральный мономер отделяется от нерастворимого мезо-димера; оптический выход достигает 95% [179].

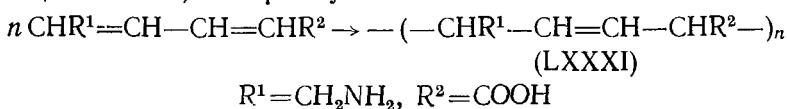
С помощью твердофазной реакции можно получить оптически активные продукты из рацемического монокристалла. В принципе, можно проводить реакцию только на верхней (или нижней) грани такого кристалла, причем реакция на одной грани приводит к образованию преимущественно энантиомера, а на другой — его антипода. Целесообразность исследований в этом направлении подтверждается различием распределения продуктов реакции на разных гранях монокристалла [180], а также эффектом анизотропии скорости реакции [181], наблюдаемым в некоторых реакциях газ — кристалл.

Будущее химии органических хиральных кристаллов связано с прогрессом органической химии твердого тела вообще, а также с углублением изучения способов упаковки молекул в кристаллах. Точно так же, как хиральные группы важны в изучении многих реакций органических и неорганических соединений в растворах, так и хиральные кристаллы позволяют получать подробную информацию о твердофазных реакциях.

VI. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ

1. Химические реакции в соединениях включения

Химические реакции в соединениях включения хорошо известны (см., например, [80]). Рассмотрим несколько примеров таких реакций. Алкиламмониевые катионы могут быть включены в неорганическую матрицу и образовывать с ней водородные связи [182]. Известно, например, интеркалирование в слоистые силикаты [183] и образование солями алкиламмония смешанных кристаллов с галогенидами переходных металлов MX_2 , так называемых «слоистых первовскитов» — $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MX_4$ [184, 185]. Существует много данных о магнитных свойствах и фазовых переходах в этих системах [186—188]. Однако до работы [182] возможность их использования как матриц для химических реакций в кристалле не была изучена. Авторы [182] установили способность α -аминокислот и α -алкиламинов к кристаллизации в «слоистых первовскитах», а также способность 6-амино-2,4-гексадиеновой кислоты, включенной в кристаллы $CoCl_2$, $MnCl_2$ и $FeCl_3$, полимеризоваться в *транс*-полиеновую структуру (LXXXI) за счет твердофазной реакции при УФ- ($\lambda=254$ нм) или γ -облучении:



Полимеризация *транс*, *транс*-диенов за счет 1,4-присоединения ранее не была известна ни в твердой фазе, ни в соединениях включения [189, 190]. По данным ЯМР-спектроскопии, в полимере (LXXXI) представляющем собой рацемат, предполагается *эритро*-диизотактическое расположение заместителей. При полимеризации в соединении включения в $CoCl_2$ расстояние между слоями ионов металлов (17,9 Å) увеличивается всего на 0,9 Å. Стереорегулярность продукта, незначительность структурных изменений и зависимость реакционной способности мономера от ионного характера матрицы указывают на возможность топохимического контроля реакции [182]. Полимерные цепи, образованные за счет 1,4-присоединения диеновых групп, вытянуты в плоскости, параллельной одному из кристаллографических направлений неорганической матрицы. Отделить полимер со средним молекулярным весом ~35 000 от матрицы не составляет труда [182].

Большой интерес вызывает использование хиральных кристаллов в качестве среды для асимметрического синтеза. Этот подход позволяет «переводить» хиральность кристалла «хозяина» в хиральность продукта реакции [129, 192—195]. Среди наиболее успешных попыток проведения таких реакций можно отметить твердофазную асимметрическую полимеризацию *транс*-1,3-пентадиена (LXXXII), включенного в хиральную матрицу кристалла (+)-пергидротрифенилена [196, 197]. При γ -облучении образуется оптически активный пентадиеновый полимер, хотя молекулы (LXXXII) фиксированы в матрице только ван-дер-ваальсовыми силами. Эту же реакцию проводили в матрице дезоксифолиевой кислоты [198].

2. Топотактические редокс-реакции в интеркаляционных системах

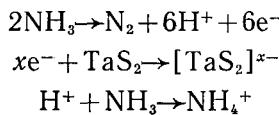
Еще один важный тип твердофазных реакций — образование интеркаляционных соединений (ИС) путем включения молекул, атомов и ионов «гостя» в кристалл «хозяина», имеющий подходящую структуру [199]. Кроме хорошо известных слоистых систем, например, графита, MoS_2 и других для интеркаляции используют как неорганические с каркасной структурой (например WO_3), так и органические молекулярные проводящие кристаллы [200]. Разнообразен и характер интеркалируемого «гостя» — от малых ионов (H^+ , ионов переходных и непере-

ходных металлов) до крупных молекулярных ионов (ионы комплексов металлов, красителей, гетероциклические ионы) [200].

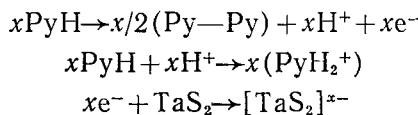
Прямую интеркаляцию можно считать обратимой топотактической редокс-реакцией электрон-ионного переноса, что позволяет рассматривать с общей точки зрения процессы интеркаляции как ионов, так и нейтральных молекул «гостя» [200].

Из достаточно разнообразных процессов топотактического редокс-интеркалирования [200] к теме данного обзора относятся интеркалирование органических соединений типа оснований Льюиса (гидразинов, аминов, гетероциклов, амидов кислот, N-оксидов и т. д.) в слоистые дихалькогениды при нагревании [201, 202], а также образование интеркаляционных соединений с молекулярными кристаллами «хозяина» [200].

Обычно взаимодействие решетки «хозяина» с молекулой «гостя» рассматривают в терминах переноса заряда от донорной молекулы «гостя» к акцептору — решетке «хозяина» [203—206]. Однако, согласно последним данным, прямое интеркалирование оснований Льюиса происходит за счет топотактических редокс-реакций с фазами ионной структуры [207—209]. Этот вывод подтверждает исследование механизма интеркаляции неорганических матриц аммиаком и пиридином. В отличие от более ранней модели [201, 211], данные ПМР для $TaS_2(NH_3)_x$ и $TiS_2(NH_3)_x$, где $x \approx 1$, указывают на параллельную ориентацию оси C_3 молекулы NH_3 в межслоевом пространстве кристалла «хозяина» [205, 206]. Такая ориентация благоприятна для взаимодействия с переносом заряда между неподеленной электронной парой азота и слоями кристалла MX_2 . Исследование механизма интеркаляции NH_3 показывает, что редокс-процесс, сопровождающий эту реакцию, включает окисление части молекул «гостя» с образованием N_2 [209]. Электроны переходят на слой TaS_2 , а протоны связываются молекулами NH_3 :



Образующийся интеркалят $(NH_4^+)_x(NH_3)_{1-x}[TaS_2]^{x-}$ с $x \approx 0,1$ имеет ионную структуру; катионы NH_4^+ «сольватированы» нейтральными молекулами NH_3 . Эта схема объясняет необычную ориентацию молекул NH_3 ион-дипольным взаимодействием. Термическая интеркаляция пиридина (PyH) в TaS_2 также происходит за счет редокс-процесса, включающего диспропорционирование части молекул «гостя» с образованием дипиридила ($Py-Py$):



Продукт реакции также имеет ионную структуру $(PyH)_{0,5-2x}(PyH_2^+)_x \cdot (Py-Py)_{x/2} \cdot [TaS_2]^{x-}$, где $x \approx 0,2$; плоскости гетероциклов перпендикулярны шестерной оси кристалла «хозяина» [207, 210, 212].

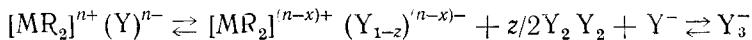
В случае соединений с низким потенциалом ионизации, например, ароматических льюисовских оснований, способных к образованию стабильных катион-радикалов, механизм реакции проще; косвенные данные о таком процессе интеркаляции для фенилендиамина приведены в [211]. Прямую ионизацию предполагают для термической интеркаляции металлоценов [214, 215] в результате катодного восстановления MX_2 в электролитах, содержащих металлоценовые катионы [216].

Низкая электропроводность и невысокая энергия решетки препятствуют протеканию топотактических редокс-процессов в молекулярных кристаллах. Исключение составляют три случая: а) значительная межмолекулярная делокализация электронов, например, за счет переноса заряда или взаимодействия d -электронов металлов [217, 218]; б) ма-

лый размер молекул «гостя», что приводит к незначительному стерическому изменению в решетке «хозяина»; в) наличие удобных путей для внутрикристаллической диффузии ионов «гостя» с низкими энергиями активации. В органических кристаллах наиболее вероятен электрон-протонный перенос [200].

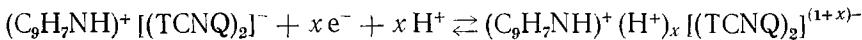
Подробнее других изучены кислород-переносящие металлохелаты, например, [2,2'-этилен-бис(нитрилометилидин)ди phenолято]кобальт(2+) и его производные. Эти соединения образуют красно-коричневые кристаллы, которые чернеют на воздухе за счет обратимого насыщения молекулярным кислородом [219—222]. В зависимости от лигандного окружения атома Со отношение Со:O₂ может составлять 2:1 или 1:1. Плоские хелатные комплексные молекулы упакованы таким образом, что в кристалле существуют большие каналы, открытые для одномерной диффузии молекул O₂. Ионы Co²⁺ окисляются кислородом, однако степень их окисления не установлена. Хелатные комплексы Со используют для сварки в качестве источника чистого кислорода из воздуха [200].

Известно большое число плоских металлохелатов, имеющих аналогичную структуру со стопочной укладкой комплексных молекул; их проводимость вдоль стопок резко возрастает при окислении ионов металлов за счет взаимодействия с частично заполненными d-орбитальными (одномерные металлы и сверхпроводники). Бис(бензилдиоксиматные) комплексы Ni (II) и Pd (II) при окислении галогенами превращаются в соединения состава [MR₂]Y (Y=Br, I) тетрагональной структуры, характеризующиеся стопочной упаковкой и межмолекулярным взаимодействием металл — металл; ионы галогенов располагаются в каналах, параллельных стопкам комплексов, и, по-видимому, находятся преимущественно в виде анионов Y₃⁻. В случае Br-производных наблюдается частичное удаление галогена при сохранении тетрагональной структуры в широком нестехиометрическом интервале (z_{max}=0,8) [223]:



По-видимому, аналогичные процессы характерны для частично окисленных фталоцианинов [224]. Фталоцианины и родственные металлохелаты в присутствии кислорода проявляют значительную электрокатализическую окислительную активность [225, 226], вероятно, связанную с топотактическими редокс-процессами.

Топотактические процессы электрон-протонного переноса исследованы для tantal-галогенидных кластеров и аммиохлороплатиновых комплексов [227]. Обратимый электрон-протонный перенос может происходить в кристаллах хинолиниевой соли тетрацианохинодиметана (TCNQ) [228]:



Органические молекулярные кристаллы с полупроводниковыми свойствами и развитой системой π-взаимодействий, например, красители и ароматические катион-радикалы, могут применяться в качестве электрохромных материалов для дисплеев [229—232]. Поскольку для этих соединений в растворах характерны реакции электрон-протонного переноса [233], предполагается [197], что такие процессы происходят и в кристаллическом состоянии. Топотактическое допирование окислителями приводит к резкому увеличению проводимости кристаллических полиацетиленов [234, 235].

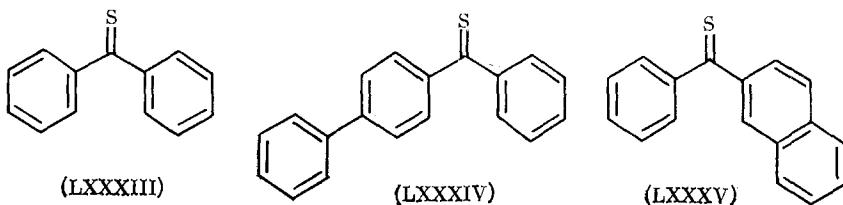
3. Взаимодействие кристалл — газ

Этот весьма распространенный тип твердофазных химических реакций, затрудняющий рентгеноструктурный анализ гидролизующихся или окисляющихся соединений, в структурном отношении изучен недостаточно.

Один из примеров структурно исследованных твердофазных реакций этого типа — взаимодействие хиральных монокристаллов с газообразным бромом, приводящее к хиральным продуктам, рассмотрен выше (гл. V).

Другой пример химического взаимодействия кристалл — газ — топотактические редокс-реакции при образовании интеркалированных систем (см. выше).

Известна также способность тиокетонов легко окисляться в растворе в соответствующие S-оксиды или кетоны, причем скорость окисления и распределение продуктов определяются электронными и стерическими особенностями молекул [236]. Способность тиокетонов к окислению в твердой фазе обусловлена упаковкой их молекул в кристаллах. Молекулы ароматических тиокетонов (V) — (VII), испытывающих твердофазное фотоокисление, упакованы в стопки таким образом, что тиокарбонильные хромофорные группы C=S ориентированы антипараллельно (межмолекулярные расстояния S...S изменяются от 3,70 до 3,90 Å) и образуют каналы вдоль более короткого периода ячейки.



Поперечное сечение каналов составляет $\sim 8,3 \text{ \AA}^2$, в отличие от кристаллов стабильных диарилтиокетонов, каналы которых имеют значительно меньшие размеры ($\sim 2,3 \text{ \AA}^2$) [237]. Твердофазная активность (LXXXIII) — (LXXXV) объясняется диффузией молекул O_2 в каналах и последующим окислением C=S-групп [238, 239].

Расстояния C=S в (LXXXIII) — (LXXXV) равны 1,61—1,63 Å и близки к стандартному значению длины связи C=S в кристаллах, стабильных по отношению к фотоокислению тиокетонов [237]. По-видимому, твердофазная активность тиокетонов не связана непосредственно с изменением длины связи C=S.

* * *

Таким образом, структурный аспект твердофазных реакций димеризации, полимеризации, редимеризации и других исследован для достаточно разнообразных органических соединений. При строгом топохимическом контроле на всех стадиях превращения с переходом монокристалл \rightarrow монокристалл протекает димеризация некоторых производных 2-бензил-5-бензилденцикlopентанона и твердофазная полимеризация производных диацетилена.

В настоящее время идеи инженерии кристаллов получают развитие в работах по изучению кристаллических низкоразмерных полупроводников, металлов и сверхпроводников [240, 241]. Особого рассмотрения инженерия кристаллов заслуживает как метод поиска и изучения свойств этого перспективного класса органических материалов (конструирование молекулярных «коридоров» преимущественного движения электронов, использование гетероатомов для обеспечения перекрывания орбиталей соседних молекул, устранение пространственной модуляции плотности заряда путем изменения межмолекулярных расстояний и т. д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шкловер В. Е., Тимофеева Т. В. Успехи химии, 1985, т. 54, с. 1057.
2. Schmidt G. M. J., Pure Appl. Chem., 1971, v. 27, p. 647.
3. Cohen M. D., Green B. S. Chem. Brit., 1973, v. 9, p. 490.
4. Paul I. C., Curtin D. Y. Acc. Chem. Res., 1973, v. 7, p. 223.

5. Thomas J. M. Philos. Trans. Roy. Soc. A, 1974, v. 271, p. 201.
6. Thomas J. M. Pure Appl. Chem., 1979, v. 51, p. 1065.
7. Hasegawa M., Suzuki Y., Nakanishi H., Nakanishi F. Prog. Polym. Sci. Japan, 1973, v. 5, p. 143.
8. Green B. S., Lahav M., Rabinovich D. Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 191.
9. Addadi L., Lahav M. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2152.
10. Cohen M. D., Schmidt G. M. J. J. Chem. Soc., 1964, p. 1966.
11. Jones W., Nakanishi H., Theocharis C. R., Thomas J. M. Chem. Commun., 1980 p. 610.
12. Nakanishi H., Jones W., Thomas J. M. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 71, p. 44.
13. Theocharis C. R., Nakanishi H., Jones W. Acta Cryst., 1981, v. B37, p. 756.
14. Nakanishi H., Theocharis C. R., Jones W. Ibid., 1981, v. B37, p. 758.
15. Nakanishi H., Ueno K., Sasada Y. Ibid., 1976, v. B32, p. 3352.
16. Theocharis C. R., Jones W., Thomas J. M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1984, p. 71.
17. Ramasubba N., Row T. N. G., Venkatesan K., Ramamurthy V., Rao C. N. R. Chem. Commun., 1982, p. 178.
18. Jones W., Theocharis C. R., Thomas J. M., Desiragu G. R. Ibid., 1893, p. 1443.
19. Sarma J. A. R. P., Desiragu G. R. Ibid., 1984, p. 145.
20. Mohr S. Tetrahedron Letters, 1980, p. 593.
21. Mohr S. Ibid., 1979, p. 3139.
22. Mohr S., Fresenius Z. Anal. Chem., 1980, v. 304, p. 280.
23. Mohr S. Tetrahedron Letters, 1979, p. 2461.
24. Adam G. Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 3177.
25. Voigt B., Adam G. Ibid., 1976, v. 32, p. 1581.
26. Adam G., Voigt B. Tetrahedron Letters, 1971, № 49, p. 4601.
27. Kutscharsky L., Reck G., Höhne E., Voigt B., Adam G. Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 3421.
28. Kutscharsky L., Reck G., Adam G. Ibid., 1975, v. 31, p. 3065.
29. Heller E., Schmidt G. M. J. Isr. J. Chem., 1971, v. 9, p. 449.
30. Cohen M. D. Angew. Chem. Int. Ed., 1975, v. 14, p. 386.
31. Desvergne J.-P., Chekpo F., Bouas-Laurent H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1978, p. 84.
32. Kawada A., Labes M. M. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1970, v. 12, p. 133.
33. Baum E. J., Pitts Jr., J. N. In: Excited State Chemistry, N. Y.: Gordon and Breach, 1980, p. 121.
34. Phillips S. E. V., Trotter J. Acta Cryst., 1977, v. B33, p. 984.
35. Phillips S. E. V., Trotter J. Ibid., 1977, v. B33, p. 991.
36. Scheffer J. R. Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, p. 283.
37. Hazell A. C., Pagni R. M., Persy G., Rommel E., Wizz J. Helv. Chim. Acta, 1981, v. 64, p. 2830.
38. Hoffman R., Wells P., Morrison H. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 102.
39. Mason R. Acta Crystal., 1964, v. 17, p. 546.
40. Mirsky K., Cohen M. D. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1976, v. 72, p. 2155.
41. Parkinson M., Thomas J. M., Goringe M. J., Smith D. A. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 63, p. 436.
42. Markey B. R., Walmsley S. H. Ibid., 1980, v. 74, p. 354.
43. Craig D. P., Mallett C. P. Chem. Phys., 1982, v. 65, p. 129.
44. Randas S., Jones W., Thomas J. M., Desvergne J.-P. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 57, p. 468.
45. Randas S., Thomas J. M., Groninge M. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1976, v. 73, p. 551.
46. Thomas J. M., Williams J. O., Desvergne J.-P., Guarini G., Bouas-Laurent H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 84.
47. Förster Th., Kasper K. Z. Phys. Chem. (N. F.), 1974, v. 1, p. 275.
48. Miller E. J., Brill T. B., Rheingold A. L., Fultz W. C. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 7580.
49. Cohen M. D. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1979, v. 50, p. 1.
50. Warshel A., Huler E. Chem. Phys., 1974, v. 6, p. 463.
51. Cohen M. D., Haberkorn R., Huler E., Ludmer Z., Michel-Beyerle M. E., Rabinovich D., Sharon R., Warshel A., Yakhon V. Ibid., 1978, v. 27, p. 211.
52. Cohen M. D., Ludmer Z., Yakhon V. Phys. Stat. Solidi, 1975, v. B67, p. 51.
53. Ferguson J., Mau A. W.-H. Mol. Phys., 1974, v. 27, p. 377.
54. Parkinson G. M., Goringe M. J., Randas S., Williams J. O., Thomas J. M. Chem. Commun., 1978, p. 134.
55. Craig D. P., Markey B. R. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1980, v. 58, p. 77.
56. Cohen R., Ludmer Z., Yakhon V. Chem. Phys. Letters, 1957, v. 34, p. 271.
57. Elgavi A., Green B. S., Schmidt G. M. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 2058.
58. Warshel A., Shakked Z. Ibid., 1975, v. 97, p. 5679.
59. Cohen M. D., Ludmer Z., Thomas J. M., Williams J. O. Proc. Roy. Soc., A, 1971, v. 324, p. 459.
60. Theocharis C. R., Jones W. Chem. Commun., 1984, p. 369.
61. Bergmark W. R., Jones G., II, Reinhardt T. E., Halpern A. M. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6665.
62. Wulff D. L., Fraenkel G. Biochim. Biophys. Acta, 1961, v. 51, p. 332.

63. *Karle J. L.* In: *Photochemistry and Photobiology of Organic Molecules*, v. 1. Ed. by Wang S. Y. N. Y.: Acad. Press, 1976.
64. *Weinblum D., Jones H. E.* Biochim. Biophys. Acta, 1966, v. 114, p. 450.
65. *Einstein J. R., Hosszu J. L., Longworth J. W., Rahn R. O., Wei C. H.* Chem. Commun., 1967, p. 1063.
66. *Beukers J., Berends W.* Biochim. Biophys. Acta, 1960, v. 41, p. 550.
67. *Lochmann E.-R.* Naturwissenschaften, 1963, B. 50, S. 474.
68. *Weinblum D.* Radiat. Res., 1969, v. 39, p. 731.
69. *Wei C. H., Einstein J. R.* Acta Cryst., 1981, v. B37, p. 410.
70. *Leonard N. J., Golankiewicz K., McGriede R. S., Johneson S. M., Paul I. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5855.
71. *Cameran N., Camerman A.* Ibid., 1970, v. 92, p. 2523.
72. *Wei C. H., Einstein J. R.* Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 205.
73. *Dunitz J. D., Robertson J. M. Z.* Naturforsch., 1969, B. 246, S. 824.
74. *Wegner G.* Ibid., 1969, v. 246, S. 824.
75. *Wegner G.* Makromol. Chem., 1971, B. 145, S. 85.
76. *Wegner G., Scherman W.* Colloid Polymer Sci., 1974, v. 252, p. 655.
77. *Baughman R. H.* J. Appl. Phys., 1971, v. 41, p. 4579.
78. *Hasegawa M., Sasada Y.* J. Polym. Sci., 1967, v. B5, p. 813.
79. *Koelsch C. F., Gumprecht W. H.* J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 1603.
80. *Шкловер В. Е., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т.* Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1368.
81. *Wegner G.* In: *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, N. Y.: Plenum Press, 1977, p. 297.
82. *Yee K. C., Chance R. R.* J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978, v. 16, p. 431.
83. *Бионграев Г. А.* Успехи химии, 1984, т. 53, с. 135.
84. *Kobelt D., Paulus E. F.* Acta Cryst., 1974, v. B30, p. 232.
85. *Siegel D., Sixl H., Enkelman V.* Chem. Phys., 1982, v. 72, p. 201.
86. *Apgar J. A., Yee K. C.* Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 957.
87. *Hadicke E., Mez H. G., Krauch C. H.* Angew. Chem., 1971, B. 73, S. 253.
88. *Day D., Lando J. B.* J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978, v. 16, p. 1009.
89. *Bloor D., Koski K., Stevens G. C., Preston F. H., Ando D. J.* J. Mater. Sci., 1975, v. 10, p. 1678.
90. *Baughman R. H., Yee K. C.* J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1974, v. 12, p. 2467.
91. *Reiner B., Bässler H., Hesse J., Weiser G.* Phys. Stat. Solidi, 1976, v. B73, p. 709.
92. *Chance R. R., Baughman R. H.* J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 3889.
93. *Nakanishi H., Hasumi K., Muzutani F.* Sen'i Kobunshi Zairyo Kenkyoshio, Kenkyu Happyokai Shyrio, 1981, v. 120, p. 92.
94. *Donovan K. J., Wilson E. G.* Phil. Mag., 1981, v. B44, p. 9.
95. *Enkelman V., Monkenbusch M., Wegner G.* Polymer, 1982, v. 23, p. 1581.
96. *Hadicke E., Penzien K., Schnell H. W.* Angew. Chem., 1971, B. 83, S. 1024.
97. *Fischer D. A., Batchelder D. H., Hurslhouse M. D.* Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 2365.
98. *Fischer D. A., Batchelder D. H., Bloor D.* Ibid., 1978, v. B34, p. 3799.
99. *Weibenga E. H. Z.* Kristallogr., 1940, B. 102, S. 193.
100. *Mayerle J. J., Clarke T. C.* Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1979, v. 50, p. 105.
101. *Morosin B., Harrah L.* Acta Cryst., 1977, v. B33, p. 1760.
102. *Toda F., Ward D. L., Hart H.* Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 3865.
103. *Hanson A. W.* Acta Cryst., 1975, v. B31, p. 831.
104. *Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Багиров И. А., Константинов И. И., Америк Ю. Б. З.* Kristallogr., 1985, v. 173, p. 25.
105. *Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Багиров И. А., Константинов И. И., Америк Ю. Б.* Хим. физика, 1985, т. 4, с. 1260.
106. *Enkelman V.* Chem. Res. Synop., 1981, p. 344.
107. *Patel G. N., Duesler E. N., Curtin D. Y., Paul I. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 461.
108. *Enkelman V., Wegner G.* Angew. Chem. Int. Ed., 1977, v. 16, p. 416.
109. *Mayerle J. J., Clarke T. C.* Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 143.
110. *Mayerle J. J., Flamendra M. A.* Ibid., 1978, v. B34, p. 1374.
111. *Enkelman V., Scheier G., Wegner G.* Chem. Phys. Letters, 1977, v. 52, p. 314.
112. *Enkelman V., Grat H. J.* Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 3715.
113. *Bloor D., Hersel W., Batchelder D. N.* Chem. Phys. Letters., 1977, v. 45, p. 411.
114. *Banelgie A., Laudo J. B., Baughman R. H.* J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed., 1979, v. 17, p. 655.
115. *Baughman R. H.* Ibid., 1974, v. 12, p. 1511.
116. *Bubeek C., Sixl H., Wolf H. C.* Chem. Phys., 1980, v. 32, p. 231.
117. *Bubeek C., Neumann W., Sixl H.* Ibid., 1980, v. 48, p. 269.
118. *Bubeek C., Hersel W., Sixl H., Waldmann J. J.* Chem. Phys., 1980, v. 50, p. 1.
119. *Neumann D., Sixl H.* Ibid., 1980, v. 50, p. 273.
120. *Huber R. A., Schwoerer M., Benk H., Sixl H.* Chem. Phys. Letters, 1981, v. 78, p. 416.
121. *Sixl H., Hersel W., Wolf H. C.* Ibid., 1978, v. 55, p. 39.
122. *Hirschfeld F. L., Schmidt M. J.* J. Polym. Sci. Gen. Pap., 1964, v. 2, p. 2181.
123. *Каргин В. А., Кабанов В. А.* Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, с. 602.
124. *Green B. S., Lahav M. J.* Molec. Evol., 1975, v. 6, p. 99.
125. *Green B. S., Lahav M., Schmidt G. M.* J. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1975, v. 29, p. 187

- 126 Addadi L., Cohen M. D., Lahav M. Chem. Commun., 1975, p. 471.
- 127 Mizuno T., Tawata M., Hattori S. J. Opt. Soc. Amer., 1978, v. 67, p. 1651.
- 128 Goldanski V. I. Rev. Phys. Chem., A, 1976, v. 17, p. 85.
- 129 Nakanishi H., Jones W., Thomas J. M. Proc. Roy. Soc., 1980, v. 369, p. 307.
- 130 Nakanishi H., Hasegawa M., Sasada Y. J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed., 1977, v. 15, p. 173.
- 131 Nakanishi F., Nakanishi H., Hasegawa M., Yamada Y. J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed., 1975, v. 13, p. 2499.
- 132 Nakanishi H., Sasada Y. Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 332.
- 133 Nakanishi H., Ueno K., Sasada Y. Ibid., 1978, v. B34, p. 2209.
- 134 Kashino S., Haisa M. Ibid., 1980, v. B36, p. 346.
- 135 Green B. S., Lahav M., Schmidt G. M. J. J. Chem. Soc., B, 1971, p. 1552.
- 136 Brian R. F., Freyberg D. P. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1975, p. 1835.
- 137 Basilevsky M. V., Gerasimov G. N., Petrochenko S. I., Tikhomirov V. A. Horizons of Quantum Chemistry. N. Y.: D. Reidel Publ., 1980, p. 227.
- 138 Базилевский М. В., Герасимов Г. Н., Китровский Л. Н., Петроченко С. И., Тихомиров В. А. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1134.
- 139 Базилевский М. В., Герасимов Г. Н., Китровский Л. Н., Петроченко С. И., Тихомиров В. А. Там же, 1981, т. 22, с. 1140.
- 140 Базилевский М. В., Петроченко С. И., Тихомиров В. А. Журн. структурн. химии, 1982, т. 23, с. 42.
- 141 Базилевский М. В., Герасимов Г. Н., Петроченко С. И. Хим. физика, 1984, т. 3, с. 162.
- 142 Foxman B. B., Jaujmann J. D. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1983, v. 70, p. 31.
- 143 Walton R. A., Whyman R. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 1394.
- 144 Addadi L., Lahav M. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 2838.
- 145 Green B. S., Heller L. Science, 1974, v. 183, p. 525.
- 146 Leiserowitz L., Schmidt G. M. J. J. Chem. Soc., A, 1969, p. 2372.
- 147 Leiserowitz L. Acta Cryst., 1976, v. B32, p. 775.
- 148 Collet A., Jacques J. Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 3700.
- 149 Leiserowitz L., Weinstein M. Acta Cryst., 1975, v. B31, p. 1463.
- 150 Collet A., Brienne M., Jacques J. Bull. Chim. Soc. France, 1972, p. 127.
- 151 MacNicol D. D., McKendrick J. J., Wilson D. R. Chem. Soc. Rev., 1978, v. 7, p. 65.
- 152 Hawinga E. Biochem. Biophys. Acta, 1954, v. 13, p. 171.
- 153 Newman A. C. D., Powel H. M. J. Chem. Soc., 1952, p. 3747.
- 154 Pincock R. E., Perkins R. R., Ma A. S., Wilson R. R. Science, 1971, v. 171, p. 1018.
- 155 Pincock R. E., Wilson R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1474.
- 156 Friedman G., Lahav M., Schmidt G. M. J. J. Chem. Soc., Perkin. Trans. II, 1974, p. 428.
- 157 Penzien K., Schmidt G. M. J. Angew. Chem. Int. Ed., 1969, v. 8, p. 608.
- 158 Hadjoudis E., Kariv E., Schmidt G. M. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1972, p. 1056.
- 159 Rabinovich D., Schmidt G. M. J. J. Chem. Soc., B, 1970, p. 6.
- 160 Rabinovich D., Shaked Z. Acta Crystallogr., 1974, v. B30, p. 2829.
- 161 Rabinovich D., Hope H. Ibid., 1975, v. A31, p. 5128.
- 162 Hung J. D., Lahav M., Luwish M., Schmidt G. M. J. Isr. J. Chem., 1972, v. 10, p. 585.
- 163 Fregda A. Tetrahedron, 1960, v. 8, p. 126.
- 164 Fregda A. Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 173.
- 165 Cohen M. D., Cohen R., Lahav M., Nie P. L. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1095.
- 166 Rabinovich D., Shakked Z. Acta Cryst., 1975, v. B31, p. 819.
- 167 Desiraju G. R., Kamala R., Kumari B. H., Sarma J. A. R. P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, p. 181.
- 168 Sarma J. A. R. P., Desiraju G. R. Chem. Commun., 1984, p. 145.
- 169 Hasegawa M., Nakanishi H., Yuruge T., Ishida K. J. Polym. Sci., Polym. Letters. Ed., 1974, v. 12, p. 59.
- 170 Hasegawa M., Nakanishi H., Yurugi T. Chem. Letters, 1975, p. 497.
- 171 Addadi L., Gati E., Lahav M., Leiserowitz L. Isr. J. Chem., 1977, v. 15, p. 116.
- 172 Addadi L., Cohen M. D., Lahav M. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1976, v. 32, p. 137.
- 173 Green B. S., Rabinovich Y., Rejtö M. Carbohydr. Res., 1975, v. 45, p. 115.
- 174 Bernstein J., Green B. S., Rejtö M. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 323.
- 175 Hasegawa M., Suzuki Y., Tamaki T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 3020.
- 176 Miura M., Kitami T., Nagabuko K. Polym. Letters, 1968, v. 6, p. 463.
- 177 Ors J. A., Srinivasan R. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 315.
- 178 Ors J. A., Srinivasan R. Chem. Commun., 1978, p. 400.
- 179 Lahav M., Laub F., Gati E., Leiserowitz L., Ludner Z. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1620.
- 180 Lamartine R., Perrin R., Bertholon G., Vencent-Falgenet M.-F. Ibid., 1977, v. 99, p. 5436.
- 181 Paul I. C., Curtin D. Y. Science, 1975, v. 187, p. 19.
- 182 Tieke B., Wegner G. Angew. Chem. Int. Ed., 1981, v. 20, p. 687.
- 183 Ladaly G., Weiss A. Kolloid — Z. Z. Polymer., 1971, B, 243, S. 48.
- 184 Walther U., Brinkmann D., Chapuis G., Arend H. Sol. State Communs., 1978, v. 27, p. 901.

185. Arend H., Huber W., Mischgofsky F. H., Richter-van Leeuwen G. H. J. Cryst. Growth, 1978, v. 43, p. 213.
186. Arend H., Schoenes J., Wachter P. Phys. Stat. Solidi, 1975, v. B69, p. 105.
187. Depmeier W., Felsche J., Wildermuth G. J. Solid State Chem., 1977, v. 21, p. 57.
188. Belotto C., Day P. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 1207.
189. Schmidt G. M. J. In: Solid State Photochemistry. Weinheim: Verlag Chemie, 1976, p. 93.
190. Takemoto K., Migata M. J. Macromol. Sci., 1980, v. C18, p. 83.
191. Morawetz H. Science, 1966, v. 152, p. 705.
192. Wudl F., Lightner D. A., Cram D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 89, p. 4099.
193. Miller R. S., Curtin D. Y., Paul I. C. Ibid., 1972, v. 94, p. 5114.
194. Pincock R. E., Perkins R. R., Ma A. S., Wilson K. P. Science, 1971, v. 174, p. 1018.
195. Wegner G. Chimia, 1974, v. 28, p. 475.
196. Farina M. Proc. Int. Symp. on Macromolecules, Rio de Janeiro, 1974, p. 21.
197. Audisio G., Silvana A. Chem. Commun., 1976, p. 481.
198. Farina M., Audisio G., Natta G. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5071.
199. Mandelcorn L. In: Nonstoichiometric Compounds. N. Y.: Acad. Press, 1964, p. 309.
200. Schöllhorn R. Angew. Chem. Int. Ed., 1980, v. 19, p. 983.
201. Levy F. In: Intercalated layer Materials/Dordrecht: D. Reidel, 1979, p. 99.
202. Gamble F. R., Geballe T. H. Treatise on Solid State Chemistry/Ed. by N. B. Hannay, V. 3. N. Y.: Plenum Press, 1976, p. 121.
203. Subba Rao G. V., Schafer M. W. Intercalated Layered Material/Ed. by Levy F. Dordrecht: D. Reidel, 1979, p. 99.
204. Gamble F. R., Silbernagel B. G. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 244.
205. Silbernagel B. G., Dines M. B., Gamble F. R., Gebhard L. A., Whittingham M. S. Ibid., 1976, v. 65, p. 1906.
206. Gamble F. R., Osiecki J. H., Di Salvo F. J. Ibid., 1971, v. 55, p. 3525.
207. Schöllhorn R. Physica, 1980, v. B99, p. 89.
208. Schöllhorn R., Zagefka H. D. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 193.
209. Schöllhorn R., Zagefka H. D., Butz T., Lorf A. Mater. Res. Bull., 1969, v. 14, p. 369.
210. Cousseau J., Trichet L., Rouxel J. Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 872.
211. Acritos J. V., Mayer S. F., Geballe T. H. Colloque Weyl III. New York: Springer, 1973, p. 341.
212. Reckel C., Holwein D., Schöllhorn R. Chem. communs., 1976, p. 863.
213. Butz T., Vasquez A., Saitovitch H., Mühlberger R., Lorf A. Physica, 1980, v. B99, p. 69.
214. Dines M. B. Science, 1975, v. 188, p. 1210.
215. Clement R. P., Davies W. B., Ford K. A., Green M. L., Jacobson A. J. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 2754.
216. Reckel C., Reznik H. G., Schollborn R. J. Solid State Chem., 1980, v. 34, p. 253.
217. Meier H. Organic Semiconductors. Weinheim: Verlag Chemie, 1974.
218. Devreeze J. T., Evrard R. P., van Doren V. E. Highly Conducting One-Dimensional Solids. N. Y.: Plenum Press, 1979.
219. Pfeiffer P., Breith E., Lubbe E., Tsumaki T. Justus Liebigs Ann. Chem., 1933, v. 503, p. 84.
220. Tsumaki T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1938, v. 13, p. 252.
221. Martell A. E., Calvin M. Chemistry of Metal Chelate Compounds. N. Y.: Prentice Hall, 1952.
222. Vogt L. H., Fraigenbaum H. M., Wiberly S. E. Chem. Res., 1963, v. 63, p. 269.
223. Miller J. S., Griffiths C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 749.
224. Peterson J. L., Schramm C. S., Stojakovic D. R., Hofmann B. M., Marks T. J. Ibid., 1977, v. 99, p. 286.
225. Bockris J. O. M., Srinivasan S. Fuel Cells. N. Y.: McGraw—Hill, 1969.
226. Sanstede G. From Electrocatalysis to Fuel Cells. Seattle: University of Washington Press, 1972.
227. Franklin A. D. Nat. Bur. Stand. (US) Spec. Publ., 1976, v. 455, p. 241.
228. Schöllhorn R., Wagner K., Jonke H. Angew. Chem. Int. Ed., 1981, v. 20, p. 109.
229. Chang I. F. Proc. of Int. Symp. on Nonemissive Electrooptical Displays. N. Y.: Plenum Press, 1976.
230. Bruinink J., Kregting C. G. A. J. Electrochem. Soc., 1978, v. 125, p. 1397.
231. Hinman D. T. Ibid., 1978, v. 125, p. 1750.
232. Jasinski R. Ibid., 1978, v. 125, p. 1810.
233. Hüning S. Angew. Chem., 1978, B. 90, S. 927.
234. Miller J. S., Epstein A. J. Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials. N. Y.: Academy of Sciences, 1978.
235. Wegner G. Pure Appl. Chern., 1977, v. 49, p. 443.
236. Ramnath N., Ramesh V., Ramamurthy V. J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 214.
237. Arjunan P., Ramamurthy V., Venkatesan K. Acta cryst., 1984, v. C40, p. 552.
238. Arjunan P., Ramamurthy V., Venkatesan K. Ibid., 1984, v. C40, p. 556.
239. Rindolf G., Carlsen L. Ibid., 1979, v. B35, p. 1179.
240. Бехорд К., Жером Д. Успехи физических наук. 1983, т. 40, с. 671.
241. Шибаева Р. П. В сб.: Итоги науки и техники. Кристаллохимия, 1981, т. 15, с. 189.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмейнова АН СССР, Москва